



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

im. Stanisława Staszica w Krakowie

WYDZIAŁ ODLEWNICTWA

Katedra Chemii i Korozji Metali



Rozprawa doktorska

**Wpływ odkształcenia plastycznego na korozję
mikrostrukturalną stopów aluminium
typu AlCu4Mg1 i AlMg2**

mgr inż.

Zbigniew Szklarz

Promotor:

Dr hab. Halina Krawiec, prof. nadzw. AGH

Kraków 2013

Podziękowania

Składam najserdeczniejsze podziękowania

Pani prof. Halinie Krawiec

*za pomoc, cierpliwość, wyrozumiałość
i cenne wskazówki podczas realizacji niniejszej pracy.*

Pragnę podziękować także

Panu prof. Vincentowi Vignal

*za wszelką pomoc jakiej udzielił mi w trakcie
powstawania niniejszej pracy.*

Spis treści

Wstęp.....	4
CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	6
1. Charakterystyka aluminium i jego stopów	6
1.1. Właściwości fizyczne i chemiczne aluminium	7
1.2. Metalurgia oraz obróbka stopów aluminium	7
1.2.1. Odlewanie stopów aluminium	9
1.2.2. Charakterystyka obróbki cieplnej stopów aluminium.....	9
1.2.3. Charakterystyka przeróbki plastycznej stopów aluminium.....	12
1.3. Charakterystyka stopów aluminium serii 2xxx oraz 5xxx.....	14
2. Korozja stopów aluminium	17
2.1. Właściwości pasywacyjne aluminium	17
2.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopów aluminium.....	19
2.3. Rodzaje korozji stopów aluminium	20
2.3.1. Korozja wżerowa	20
2.3.2. Korozja naprężeniowa	23
2.3.3. Inne rodzaje korozji stopów aluminium.....	24
3. Nowoczesne techniki lokalne stosowane w badaniach korozyjnych	26
3.1. Technika Lokalnego Mikroogniwa (Electrochemical Microcell Technique - EMT)	26
3.2. Pomiar pH blisko powierzchni stopu.....	29
3.3. Inne lokalne techniki elektrochemiczne.....	29
Cel pracy	32
Tezy pracy.....	32
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	33
4. Materiał badany	33
4.1. Skład chemiczny badanych stopów	33
4.2. Roztwory	34
4.3. Techniki pomiarowe stosowane w pracy.....	34
4.3.1. Badania powierzchni oraz mikrostruktury stopów aluminium	34
4.3.2. Techniki elektrochemiczne	35
4.4. Odształcenie materiału oraz lokalne zachowanie mechaniczne.....	36
5. Mikrostruktura badanych stopów	39
5.1. Mikrostruktura stopu 2017 (AlCu4Mg1).....	39
5.1.1. Struktura warstwy pasywnej stopu 2017.....	48
5.2. Mikrostruktura stopu 5052 (AlMg2)	50
5.2.1. Struktura warstwy pasywnej stopu 5052.....	53
6. Zachowanie elektrochemiczne stopów przed odkształceniem plastycznym.....	56
6.1. Globalne zachowanie elektrochemiczne stopu 2017	56

6.1.1. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 2017 w wodnym roztworze chlorku sodu.....	56
6.1.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 2017 w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu.....	58
6.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 2017 w mikroskali.....	60
6.2.1. Korozja stopu 2017 w mikroobszarach w wodnym roztworze chlorku sodu.....	60
6.2.2. Korozja stopu 2017 w mikroobszarach w wodnym roztworze siarczanu(VI)sodu.....	66
6.3. Globalne zachowanie elektrochemiczne stopu 5052.....	68
6.3.1. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 5052 w wodnym roztworze chlorku sodu.....	68
6.3.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 5052 w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu.....	70
6.4. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 5052 w mikroskali.....	72
6.4.1. Korozja stopu 5052 w mikroobszarach w wodnym roztworze chlorku sodu.....	72
6.4.2. Korozja stopu 5052 w mikroobszarach w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu.....	74
6.5. Podsumowanie rozdziału 6.....	76
7. Wpływ mikrostruktury stopów aluminium na własności pasywacyjne.....	77
8. Zachowanie mechaniczne i elektrochemiczne stopów po odkształceniu plastycznym.....	83
8.1. Mikrostruktura stopu 2017 po odkształceniu plastycznym.....	83
8.2. Korozja stopu 2017 odkształconego plastycznie w roztworze chlorku sodu i siarczanu(VI) sodu.....	86
8.3. Lokalne zachowanie elektrochemiczne stopu 2017 po odkształceniu.....	87
8.3.1. Mikrokorozja stopu 2017 po odkształceniu plastycznym w wodnym roztworze chlorku sodu.....	87
8.4. Mikrostruktura stopu 5052 po odkształceniu plastycznym.....	91
8.5. Korozja stopu 5052 odkształconego plastycznie w roztworze chlorku sodu i siarczanu(VI) sodu.....	93
8.6. Lokalne zachowanie mechaniczne i elektrochemiczne stopu 5052 po odkształceniu.....	95
8.6.1. Analiza lokalnego zachowania mechanicznego i elektrochemicznego stopu 5052 po odkształceniu plastycznym w roztworze wodnym NaCl.....	95
8.6.1.1. Lokalne pomiary impedancyjne osnowy i granic ziaren.....	105
8.6.1.2. Zmiany pH blisko powierzchni.....	106
8.6.2. Mikrokorozja stopu 5052 po odkształceniu plastycznym w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu.....	106
8.7. Podsumowanie rozdziału 8.....	108
WNIOSKI.....	109
LITERATURA.....	111

Wstęp

Pomimo stosunkowo późnego odkrycia aluminium, bo w XIX w., metal ten, a przede wszystkim jego stopy przez następny XX w. znalazły bardzo szeroki wachlarz zastosowań. Korzystne cechy stopów aluminium takie jak wysokie właściwości mechaniczne przy jednocześnie niskiej masie, dobra spawalność i skrawalność oraz dobra odporność na korozję w środowiskach obojętnych, spowodowały, że są one obecnie obok stali najczęściej wykorzystywanym materiałem konstrukcyjnym. Aluminium tworzy szereg stopów z różnymi pierwiastkami pozwalającymi na otrzymanie wymaganych własności materiału. Jedne dodatki stopowe (np. miedź) będą umożliwiały prowadzenie obróbki cieplnej, dzięki której np. wytrzymałość na rozciąganie osiąga wartości porównywalne a w niektórych przypadkach przewyższające parametry niektórych gatunków stali. Inne dodatki stopowe będą wpływać na poprawę skrawalności, spawalności czy odporności na korozję (np. magnez). Stopy aluminium dzięki stosunkowo niskiej temperaturze topnienia umożliwiają wytwarzanie różnego rodzaju komponentów (często o skomplikowanych kształtach) różnymi metodami. Są to zarówno wszelkie techniki odlewania, jak też procesy przeróbki plastycznej. Komponenty te znajdują późniejsze zastosowania w wielu gałęziach przemysłu takich jak przemysł chemiczny, spożywczy, motoryzacyjny, maszynowy, okrętowy, lotniczy czy wreszcie kosmiczny.

Zarówno obróbka cieplna jak i przeróbka plastyczna determinują budowę mikrostruktury, która później ma zasadniczy wpływ zarówno na właściwości mechaniczne stopu jak też na zachowanie korozyjne materiału. Jak wiadomo stopy aluminium posiadają w swej budowie niejednorodną mikrostrukturę, która wykazuje często silną segregację pierwiastków. Dużą rolę odgrywają wydzielienia zazwyczaj wzbogacone w pierwiastek stopowy. Heterogeniczna mikrostruktura sprzyja powstawaniu krótko zwartych ogniw na granicy faz metal/elektrolit, co w efekcie powoduje podatność stopów aluminium na różne rodzaje korozji lokalnej. Na przykład obszary wzbogacone w pierwiastki bardziej szlachetne (np. w miedź) będą pracować jako lokalne katody, podczas gdy obszary zubożone w te pierwiastki będą pracować jako lokalne anody. W zależności od różnicy potencjałów równowagowych tworzyć się będzie silna para galwaniczna, powodująca intensywne i szybkie roztwarzanie anody. Prowadzi to do powstania głębokich ubytków w materiale często w postaci wżerów, co może stanowić istotne zagrożenie dla całej konstrukcji. Różnica potencjałów może także tworzyć się pomiędzy poszczególnymi ziarnami, które, jak wiadomo posiadają różną względem siebie orientację krystalograficzną. W zależności od orientacji krystalograficznej, ilość defektów zarówno na powierzchni (w warstwie tlenkowej) jak i wewnątrz ziarna będzie zróżnicowana. Prowadzi to do tego, że podczas odkształcenia plastycznego np. podczas procesów przeróbki plastycznej, w zależności od orientacji krystalograficznej poszczególnych ziaren, gęstość występowania dyslokacji będzie różna. Lokalne różnice gęstości dyslokacji, naprężeń mechanicznych, segregacja pierwiastków stopowych, będą przyczyną powstawania krótko zwartych ogniw.

Przedmiotem niniejszej pracy były badania nad wpływem odkształcenia plastycznego na zachowanie elektrochemiczne dwóch znacznie różniących się własnościami stopów aluminium. Stopy AlCu4Mg1 (2017) oraz AlMg2 (5052) są materiałami przeznaczonymi do przeróbki plastycznej, ale badania prowadzono na próbkach znajdujących się w stanie lanym. Oba stopy badano w dwóch różnych środowiskach: wodnym roztworze chlorku sodu i wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu. Aby można było z dużym przybliżeniem określić wpływ odkształcenia plastycznego na zachowanie korozyjne stopów, w pierwszej kolejności przeprowadzono dokładne rozpoznanie budowy oraz składu chemicznego mikrostruktury. W użyciu znalazły się nowoczesne techniki badania powierzchni, struktury oraz składu chemicznego w skali mikro. Zatem w pierwszej kolejności zbadano wpływ budowy mikrostruktury na odporność korozyjną a także w dalszym etapie wpływ mikrostruktury na zachowanie mechaniczne. Ostatnim etapem było określenie zmian w globalnej oraz lokalnej odpowiedzi elektrochemicznej po odkształceniu materiału.

W pracy posługiwano się zarówno standardowymi technikami pomiarowymi zachowania elektrochemicznego jak również użyte zostały nowoczesne techniki lokalne (EMT, lokalny pomiar pH), które umożliwiły badania procesów korozji mikrostrukturalnej. W pracy wykorzystywano standardowe metody pomiarowe: pomiar potencjału korozyjnego (OCP), metody polaryzacyjne (LSV) oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS).

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Charakterystyka aluminium i jego stopów

Aluminium, jako trzeci pierwiastek pod względem występowania w skorupie ziemskiej, jest metalem znajdującym najczęstsze zastosowanie w przemyśle w grupie metali nieżelaznych [1]. Stopy aluminium są szeroko stosowane w lotnictwie, motoryzacji, energetyce, przemyśle chemicznym. Gęstość aluminium wynosi około 2700 kg/m^3 , co stanowi jedną trzecią gęstości stali. Natomiast gęstość stopów aluminium zawiera się w granicach $2600 - 2800 \text{ kg/m}^3$. Dzięki niskiej gęstości aluminium i jego stopów, konstrukcje aluminiowe mogą być nawet o 50% lżejsze od podobnych wykonanych ze stali. Oczywiście należy wziąć pod uwagę dużo niższy moduł sprężystości stopów aluminium oraz mniejszą wytrzymałość zmęczeniową. Zastosowanie stopów aluminium w lotnictwie czy motoryzacji pozwala na zmniejszenie masy o 30 – 50%, a co za tym idzie zmniejszenie spalania paliwa, co nie pozostaje bez wpływu na środowisko jak i koszty utrzymania [2–5]. Rozwój zastosowania stopów aluminium podyktowany jest również wysoką odpornością na korozję w środowiskach o pH między 4 a 9 [6–8]. Elementy wykonane z aluminium uzyskują długi czas użytkowania nawet bez specjalnej ochrony. Dlatego też stopy aluminium znalazły zastosowanie w przemyśle chemicznym i spożywczym. Ponadto aluminium niestopowe jest doskonałym przewodnikiem ciepła, natomiast przewodność stopów zależy od ich rodzaju (składu chemicznego). Wszędzie tam gdzie zachodzi potrzeba przeprowadzenia procesu wymiany ciepła, aluminium, obok miedzi, jest najczęściej brane pod uwagę. Przewodnictwo elektryczne stopów aluminium, w połączeniu z niską masą pozwala na zastosowanie ich w energetyce i telekomunikacji. Istotną zaletą stopów aluminium jest możliwość recyklingu, która wpływa na zmniejszenie kosztów wytwarzania, a także pozwala na oszczędność energii. Przetopione aluminium wymaga jedynie 5% energii, jaka jest potrzebna do wytopienia metalu z rudy. Aluminium pochodzące z recyklingu stanowi obecnie 30% całkowitego zużycia tego metalu [4].

Ze względu na dobre własności odlewnicze stopy aluminium nadają się do tworzenia różnego rodzaju elementów metodą odlewniczą [1]. Dobra lejność i często mały skurcz odlewniczy pozwalają na uzyskanie gotowego kształtu bez późniejszej obróbki mechanicznej [8-10]. Przeróbka plastyczna jest drugą metodą obok odlewnictwa, stosowaną do uzyskiwania danego kształtu, a także do poprawy niektórych właściwości takich jak wytrzymałość czy twardość [11]. Poprawę własności stopu można także uzyskać przez zastosowanie obróbki cieplnej [12]. Skład chemiczny, obróbka plastyczna, obróbka cieplna determinują mikrostrukturę stopu, która ma istotny wpływ na jego własności wytrzymałościowe jak i odporność korozyjną.

1.1. Właściwości fizyczne i chemiczne aluminium

Glin (w metalurgii aluminium), jest miękkim, srebrzystobiałym metalem, nie wykazującym wysokich własności wytrzymałościowych, które kwalifikowałyby go do szerszego zastosowania w przemyśle [13]. Czyste aluminium (ok. 99% Al) wykorzystywane jest w przemyśle chemicznym, elektrotechnicznym i elektronicznym najczęściej po przeróbce plastycznej [12, 13]. Uzyskanie wymaganych własności użytkowych stopu, umożliwiając dodatki stopowe, mające decydujący wpływ na własności mechaniczne oraz plastyczne materiału. Także przeróbka plastyczna silnie wpływa na charakterystyki wytrzymałościowe aluminium. Najważniejsze własności fizyczne aluminium zestawiono w tabeli 1.1.1.

Tab. 1.1.1. Fizyczne właściwości aluminium niestopowego [1, 4]

WŁAŚCIWOŚĆ	WARTOŚĆ	UWAGI
Liczba atomowa Z	13	
Masa atomowa A	26,98	
Typ sieci	Al	nie wykazuje odmian alotropowych
Gęstość	2698 kg/m ³	
Temperatura topnienia	660,37 °C	
Temperatura wrzenia	2494 °C	
R _m	70 – 120 MPa	w stanie wyżarzonym
R _e	20 – 40 MPa	w stanie wyżarzonym
R _m	140 – 230 MPa	w stanie 60 – 80 % zgniotu
R _e	120 – 180 MPa	w stanie 60 – 80 % zgniotu
Rezystywność ρ	26,548 *10 ⁻⁹ Ωm	w temperaturze 25 °C
Przewodność cieplna λ	237 W/m*K	w temperaturze 27 °C

Glin jest pierwiastkiem 13 grupy układu okresowego, należącym do grupy borowców. Istnieje tylko jeden izotop tego pierwiastka, natomiast w przyrodzie występuje on w postaci wielu minerałów spośród których najbardziej znane to boksyt, alunit czy korund. Potencjał równowagowy glinu -1,66V względem Normalnej Elektrody Wodorowej (NEW) sugeruje, że glin jest pierwiastkiem bardzo aktywnym chemicznie. Silne powinowactwo glinu do tlenu powoduje jego pasywację czyli tworzenie w kontakcie z powietrzem szczelnej, nieprzewodzącej i dobrze przylegającej do powierzchni metalu warstewki tlenku Al₂O₃. Pasywacja zmniejsza aktywność chemiczną tego metalu. Spontaniczne tworzenie się warstwy tlenku glinu jest powodem znacznie wyższej odporności glinu na korozję niż to wynikałoby z jego położenia w szeregu napięciowym metali. Należy również pamiętać, że tlenek i wodorotlenek glinu wykazują własności amfoteryczne, w związku z tym metal ten jest nieodporny chemicznie w środowiskach silnie kwasowych i silnie alkalicznych [4, 6, 14–16].

1.2. Metalurgia oraz obróbka stopów aluminium

Charakterystyczną cechą aluminium jest jego duża zdolność do tworzenia szeregu stopów z różnymi metalami i uzyskiwanie stopów o zróżnicowanych właściwościach. Stosunkowo niskie własności wytrzymałościowe aluminium niestopowego (tabela 1.1.2.) można zwiększyć poprzez wprowadzenie pierwiastków stopowych oraz poprzez obróbkę cieplną albo plastyczną stopów aluminium.

Stopy aluminium najogólniej można podzielić na dwie grupy:

- stopy odlewnicze
- stopy do przeróbki plastycznej

Odlewnicze stopy aluminium są przeważnie stopami wieloskładnikowymi o dużym stężeniu pierwiastków stopowych, głównie Si, Cu, Mg, Zn i Mn. Wpływ składników stopowych na właściwości stopów aluminium jest podany w tabeli 1.1.2. Składniki stopowe takie jak miedź, mangan, magnez i cynk zdecydowanie poprawiają właściwości mechaniczne stopów aluminium. Mangan, magnez i krzem podnoszą także odporność korozyjną stopów aluminium, natomiast dodatek miedzi i cynku pogarsza ich właściwości korozyjne.

Oprócz tych podstawowych składników stopowych, do aluminium wprowadza się także inne pierwiastki, takie jak: bor, chrom, żelazo, nikiel, tytan czy cyrkon. Metale te tworzą fazy międzymetaliczne częściowo rozpuszczalne lub całkowicie nierozpuszczalne w osnowie aluminiowej. Fazy te mogą powodować wzrost wytrzymałości i twardości w podwyższonych temperaturach, rozdrabniać strukturę, zmniejszać skłonność stopu do pękania na gorąco, czy też wpływać na efekty obróbki cieplnej stopów [1, 5, 8–10, 13, 17].

Tab. 1.1.2. Wpływ głównych pierwiastków stopowych na niektóre właściwości stopów aluminium [4]

<i>Pierwiastek stopowy</i>	<i>Wpływ na własności stopu</i>
MIEDŹ	Poprawia właściwości mechaniczne stopu, poprawia skrawalność, stopy podatne na obróbkę powierzchniową oraz utwardzanie dyspersyjne, obniża odporność na korozję, pogarsza spawalność.
MANGAN	Poprawia właściwości mechaniczne, podnosi odporność na korozję, stopy przeznaczone do przeróbki plastycznej.
MAGNEZ	Poprawia właściwości mechaniczne w zależności od jego zawartości, podnosi odporność na korozję, stop dobrze spawalny.
KRZEM	Poprawia lejność (najlepsza przy stopach okołoeutektycznych) oraz odporność na korozję, pogarsza skrawalność.
KRZEM + MAGNEZ	Poprawiają właściwości mechaniczne, bardzo dobra odporność korozyjna stopów i podatność na wyciskanie.
CYNK	Znacznie poprawia właściwości mechaniczne (stopy Al – Zn mają jedne z najwyższych własności mechanicznych), dobra spawalność stopów.

Stopy do przeróbki plastycznej zawierają zwykle do ok. 5% pierwiastków stopowych i są to najczęściej Cu, Mg, Mn niekiedy także Si, Zn, Ni, Cr [1, 5, 11, 13, 15, 17]. Z metalurgicznego punktu widzenia, stopy do przeróbki plastycznej podzielone są na dwie grupy:

- stopy stosowane bez obróbki cieplnej
- stopy stosowane w stanie utwardzonym dyspersyjnie

Stopy stosowane bez obróbki cieplnej to stopy aluminium z magnezem oraz manganem. Tutaj obróbka cieplna nie wnosi znacznych zmian we właściwościach materiału, stąd też procesy tego typu są nieopłacalne. Natomiast stopy aluminium z miedzią, cynkiem i krzemem uzyskują znaczną poprawę właściwości mechanicznych po obróbce cieplnej. Związane jest to

z występowaniem w tych stopach faz międzymetalicznych o wysokich parametrach mechanicznych.

Szczegółowy opis możliwości prowadzenia obróbki stopów aluminium oraz system identyfikacji ze względu na skład chemiczny oraz obróbkę przedstawiono na rysunku 1.1.2.3 (podrozdział 1.2.3).

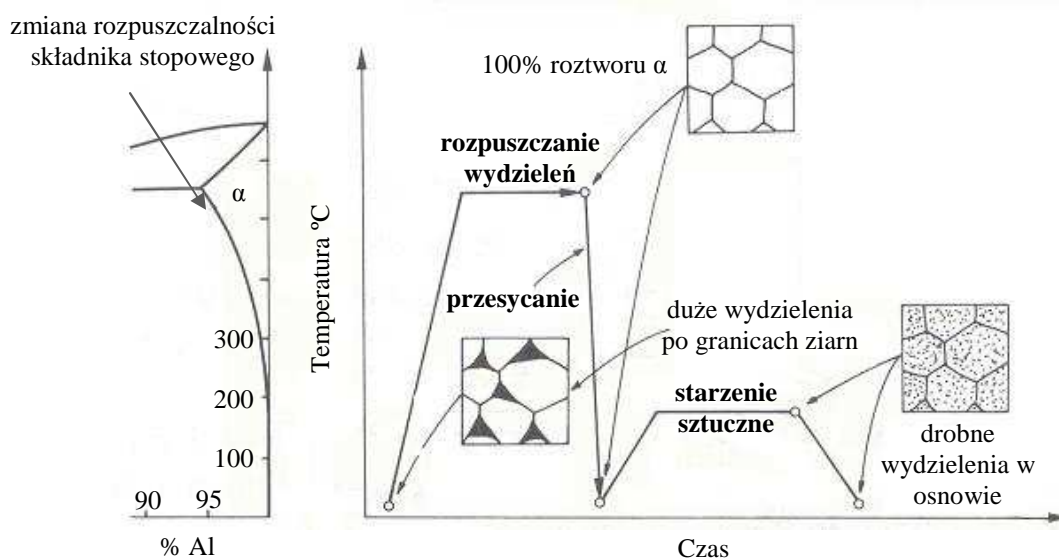
1.2.1. Odlewanie stopów aluminium

Odlewanie stopów aluminium może się odbywać praktycznie wszystkimi znanymi metodami odlewniczymi. Należy tu wspomnieć o takich metodach jak odlewanie grawitacyjne (np.: do form piaskowych czy metalowych), odlewanie wysoko bądź niskociśnieniowe, odlewanie ciągłe, odlewanie metodą traconego wosku czy tworzenie komponentów poprzez tzw. thixocasting (odlewanie metalu w stanie półstałym). Wybór metody uzależniony jest od bardzo wielu czynników. Pośród tych wielu kryteriów doboru metody odlewniczej należy wymienić wymagania projektowe odlewu w tym: rozmiar odlewu, kształt, dokładność wymiarowa jak również jego konstrukcję (np. grubość ścianki odlewu) czy jakość powierzchni. Ważnym czynnikiem są także własności (mechaniczne, fizyczne) jakie ma posiadać zarówno wyprodukowany wyrób jak również forma, w której ów komponent powstanie. Rodzaj formy i jej własności np. szybkość odprowadzania ciepła ma duże znaczenie dla warunków w jakich zachodzą procesy krzepnięcia i krystalizacji. Tworząca się mikrostruktura stopu po odlaniu ma bezpośredni wpływ na własności mechaniczne już gotowego odlewu. Ważnym aspektem, o którym należy wspomnieć będzie także konieczność prowadzenia późniejszej obróbki cieplnej. W tym świetle oczywiście najlepsza metoda to ta, dzięki której uzyskana mikrostruktura i jej własności będą spełniać założenia projektu i nie będzie wymagana obróbka cieplna, co jest ekonomicznie uzasadnione. Wielkość produkcji to jeden z najważniejszych czynników, który należy brać pod uwagę przy wyborze metody odlewniczej. W zależności od tego czy produkcja będzie ilościowo niewielka (np. prototypowa) czy wielkoseryjna, dobór metody będzie szeroko brany pod uwagę. Obok poprawnie wykonanego komponentu, bardzo duże znaczenie ma także ekonomiczność wybranej metody (koszty oprzyrządowania, ewentualnej regeneracji masy), zwłaszcza gdy mamy do czynienia z produkcją wielkoseryjną [12, 18–21].

1.2.2. Charakterystyka obróbki cieplnej stopów aluminium

Obróbka cieplna zastosowana w materiałach odlewanych i nie tylko wprowadza zmiany mikrostrukturalne, których efektem jest podniesienie właściwości mechanicznych stopu. Proces ten daje także możliwość kierowania tymi właściwościami. W przypadku stopów aluminium obróbka pozwala na zwiększenie niektórych właściwości mechanicznych nawet kilkukrotnie. Zwiększenie twardości, podatności na obróbkę mechaniczną, wytrzymałości na rozciąganie, modyfikacja własności elektrycznych czy zachowania elektrochemicznego, to tylko niektóre zalety obróbki cieplnej [22–24].

Umocnienie wydzieleniowe zwane dyspersyjnym jest najlepszą metodą aby uzyskać wysokie własności mechaniczne w stopach aluminium, choć nie w każdym przypadku możliwą do zastosowania. Generalnie umocnienie wydzieleniowe stopów aluminium opiera się na dwóch procesach, mianowicie operacji przesycańca roztworu stałego a następnie starzenia. Umocnienie wydzieleniowe, na które składają się wymienione operacje, może być przeprowadzone jedynie dla stopów, gdzie występuje zakres zmiennej rozpuszczalności składnika stopowego wraz ze zmianą temperatury. Są to stopy serii 2xxx, 6xxx i 7xxx, gdzie na układach fazowych wyraźnie widoczny jest spadek rozpuszczalności przynajmniej jednego składnika stopowego wraz ze spadkiem temperatury [1, 9, 18–20]. W innych przypadkach, np. stopy serii 5xxx, również wykazują zmienną rozpuszczalność. W tym przypadku także jest możliwość prowadzenia tego typu obróbki (co w szczególności będzie zależeć od ilości składnika stopowego), z tym że często jest to ekonomicznie nie opłacalne, bądź nie przynosi znaczących zmian we własnościach. Tutaj obróbka jest stosowana do stabilizacji mikrostruktury a za tym własności mechanicznych, albo do rekrytalizacji podczas przeróbki plastycznej. Czasem niektóre własności po takiej obróbce mogą nawet ulec pogorszeniu. Na przykład w przypadku stopów Al-Mg (seria 5xxx) zbyt duża ilość magnezu (powyżej 3,5%) oraz długotrwała obróbka cieplna prowadzą do utworzenia anodowej fazy Mg_5Al_8 rozmieszczonej na granicach ziaren. To powoduje silną podatność materiału na bardzo groźną w skutkach korozję międzykrytaliczną [4].



Rys. 1.1.2.2. Schematycznie przedstawiona zasada prowadzenia procesu umacniania wydzieleniowego stopu Al [1].

Na rys. 1.1.2.2 przedstawiono schemat prowadzenia obróbki cieplnej dla stopu aluminium. Proces przesycańca polega na szybkim chłodzeniu stopu, co ma zapewnić zatrzymanie jak największej ilości składnika stopowego w roztworze w stosunku do stanu równowagi fazowej. Szybkość chłodzenia ma bardzo duże znaczenie i jej wartość ściśle zależy od rodzaju stopu oraz wymaganych końcowych własności mechanicznych materiału. Przykładowo dla stopu 7020, w którym otrzymane własności mechaniczne mają być maksymalne ta szybkość powinna wynosić ok. 0,5 °C/s. Chłodzenie prowadzone jest na przykład w strumieniu

powietrza lub poprzez zanurzenie w wodzie. Daje to możliwość sterowania szybkością chłodzenia stopu [1]. Operacja przesycańia poprzedzona jest zabiegiem nagrzewania i wyżarzania materiału. Wygrzewanie prowadzone jest w temperaturze nieznacznie poniżej linii solidus. Operacja ta ma na celu rozpuszczenie jak największej ilości składnika stopowego w osnowie czyli ujednorodnieniu roztworu. Tu należy zwrócić uwagę aby nie przegrzać komponentu, co może spowodować nadtopienia. Zbyt niska temperatura oraz zbyt krótki czas wygrzewania może z kolei nie dać oczekiwanych efektów końcowych. Innym problemem podczas procesu obróbki cieplnej jest także grubość ścianki (przekroju) danej konstrukcji czy komponentu, gdzie wraz ze wzrostem grubości szybkość chłodzenia naturalnie będzie maleć. Stąd może pojawić się gradient własności mechanicznych pomiędzy powierzchnią np. odlewu a jego wnętrzem. Chłodzenie jest także przyczyną powstawania naprężeń w konstrukcji, co podczas ewentualnej dalszej obróbki (np. mechanicznej) może być przyczyną pęknięcia i innych uszkodzeń.

Drugim etapem obróbki cieplnej jest starzenie materiału. Wyróżniamy starzenie naturalne (prowadzone w temperaturze pokojowej) oraz sztuczne (w temperaturze podwyższonej). W skrócie, podczas tego dość złożonego procesu następuje ponowne utworzenie wydzieleni, których budowa, rodzaj oraz rozmieszczenie będą wpływać na własności stopu. Proces starzenia jest procesem długotrwałym, a przebudowa mikrostruktury następuje w kilku etapach. Na przykład w stopach Al – Cu podczas starzenia, w pierwszej kolejności następuje utworzenie tzw. stref GP (Guinier – Prestona). Są to jednorodnie zarodkujące, koherentne z osnową skupiska atomów miedzi w kształcie dysku. Następnie zachodzi przemiana stref GP w fazę θ'' , która także jest koherentna z siecią krystaliczną osnowy. Z upływem czasu strefy GP, które nie uległy przemianie rozpuszczają się, a atomy miedzi dyfundują do tworzących się cząstek fazy θ'' . Dalsza przemiana powoduje powstanie przejściowej, metastabilnej fazy θ' , której struktura jest tożsama z utworzoną na końcu stabilną, ale już nie koherentną z siatką osnowy fazą θ (Al_2Cu). Podobnie wygląda sytuacja w przypadku stopu Al - Cu - Mg. Tutaj procesy będą według wyżej opisanego schematu, ale z wytworzeniem fazy przejściowej S' oraz stabilnej fazy S (Al_2CuMg). Pojawiające się fazy powodują pojawienie się w mikrostrukturze lokalnych pól naprężeń, a także blokowanie ruchu dyslokacji, co powoduje umocnienie materiału [12, 21–24].

Przemiany zachodzące podczas starzenia mają swoje odzwierciedlenie we własnościach mechanicznych, co oznacza, że możemy śledzić te zmiany badając wybrane własności mechaniczne. Przeprowadzono szereg badań, gdzie ujawniono na przykład następującą zmianę wytrzymałości na rozciąganie czy przesunięcie granicy plastyczności w zależności od czasu starzenia. Zatem, w zależności od wydzielającej się w trakcie przemian fazy, granica plastyczności będzie się zmieniać w funkcji czasu. Stąd czas po jakim nastąpi np. przeróbka plastyczna ma duże znaczenie, gdyż postępujące utwardzenie stopu nie będzie ułatwiać przeróbki [25-27].

Oprócz tzw. umocnienia wydzieleniowego, po którym można uzyskać bardzo wysokie własności mechaniczne, prowadzi się wiele innych zabiegów, pozwalających na otrzymanie wymaganych własności. Są to np. wyżarzanie zmiękczające lub rekrytalizujące pozwalające na przywrócenie odpowiedniej plastyczności stopu poddanego wcześniej przeróbce plastycznej, czy zabiegi odprężające usuwające naprężenia wewnętrzne powstałe np. po odlaniu komponentu. Polepszenie odporności korozyjnej można uzyskać np. poprzez

tw. przestarzenie stopu (stosowane podczas sztucznego starzenia), co powoduje stabilizację mikrostruktury. Należy wspomnieć, że niestabilność mikrostruktury występująca np. po przesycaeniu sprzyja niskiej odporności korozyjnej materiału [25, 26].

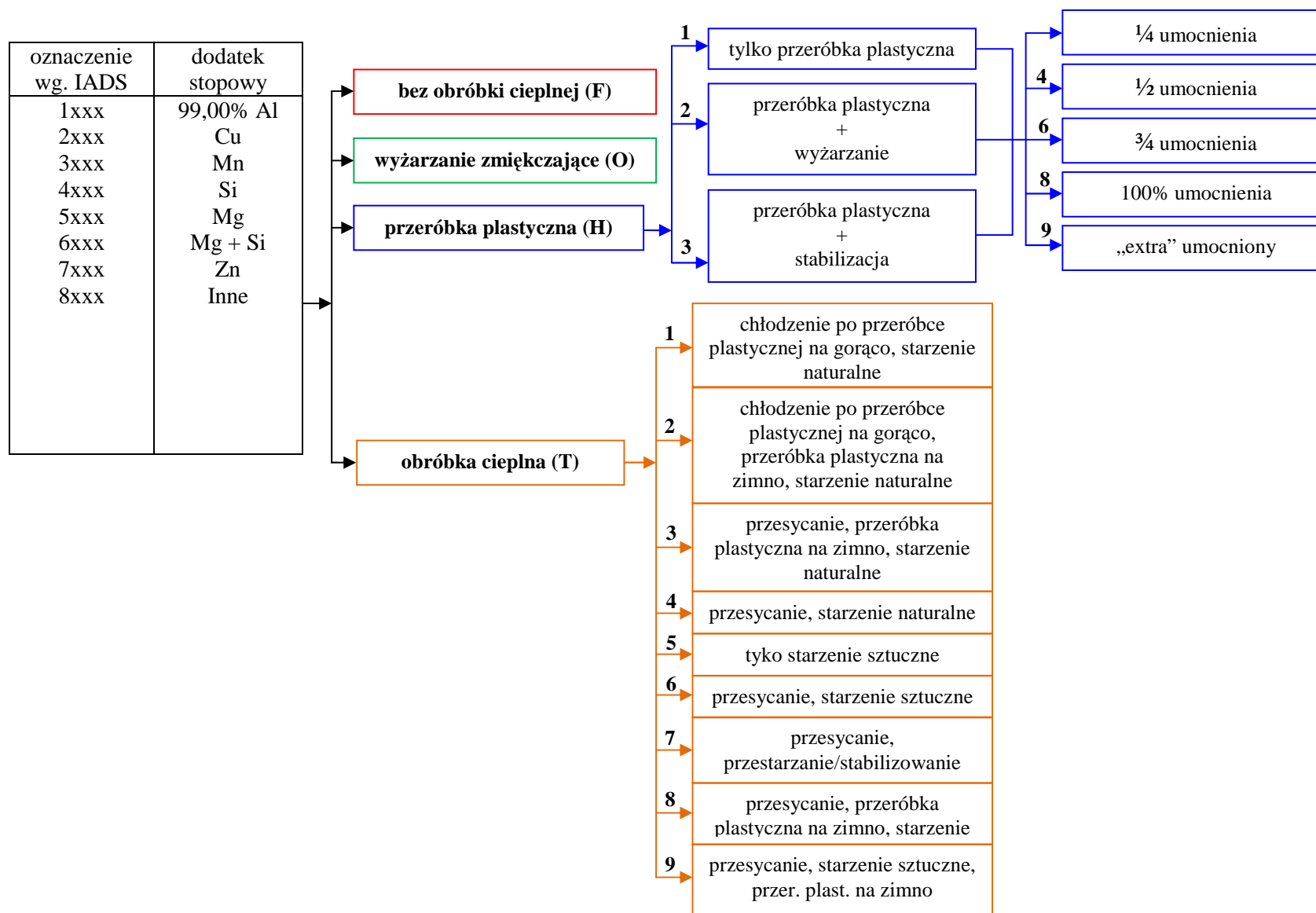
1.2.3. Charakterystyka przeróbki plastycznej stopów aluminium

Opisana wyżej obróbka cieplna nie zawsze daje pożądane efekty lub nie jest możliwa do przeprowadzenia na danym stopie. Jest to uwarunkowane zarówno ilością składnika stopowego jak też jego rozpuszczalnością w aluminium. Aby uzyskać odpowiednie własności mechaniczne, stopy aluminium poddaje się przeróbce plastycznej i jest to właściwie najczęściej stosowana metoda umacniania oraz wytwarzania komponentów ze stopów aluminium. Należy nadmienić, że przeróbka plastyczna nie wyklucza prowadzenia obróbki cieplnej, a niekiedy wymusza ją (np. wyżarzanie rekrytalizujące). Proces przeróbki plastycznej przeprowadzony na metalach i ich stopach powoduje zmiany w mikrostrukturze, efektem czego jest właśnie podniesienie wytrzymałości na rozciąganie czy twardości, natomiast spada plastyczność.

Mechanizm odkształcenia plastycznego w aluminium i jego stopach, które wywołane jest procesem przeróbki plastycznej polega na poślizgu tzw. dyslokacji, czyli liniowych defektów sieci krystalicznej. W każdym materiale krystalicznym występują nieciągłości struktury krystalicznej. Mogą to być defekty punktowe (wakancje) - umożliwiające dyfuzję, powierzchniowe (granice ziaren) czy liniowe (dyslokacje) – pozwalające na plastyczne odkształcenie materiału. Im więcej dyslokacji tym materiał jest bardziej podatny na odkształcenie, ponieważ jest to nic innego jak zakłócenie w budowie sieci krystalicznej. Brak atomu lub grupy atomów pozwala na przemieszczanie się ich względem siebie. Jednakże umocnienie, czyli zwiększenie wartości wytrzymałości spowodowane jest poprzez blokowanie ruchu tych defektów. Zatem wywołanie przemieszczeń pewnej części z istniejących dyslokacji, powoduje w pewnym stopniu blokowanie ruchu innych. Tak przedstawia się w skrócie mechanizm umacniania stopów aluminium przez przeróbkę plastyczną [20].

Jak już wspomniano, procesy przeróbki plastycznej pozwalają na uzyskiwanie gotowych komponentów nie tylko o wymaganym kształcie, ale także o własnościach mechanicznych założonych w projekcie. Wyciskanie, ciągnięcie, walcowanie (na zimno i na gorąco), a także kucie to techniki wytwarzania komponentów aluminiowych. Najbardziej rozpowszechnione technologie to wyciskanie i walcowanie. Wyciskanie pozwala otrzymać gotowe profile, o często bardzo skomplikowanych przekrojach i cienkiej ściance przy wysokich własnościach wytrzymałościowych, co jest trudne do uzyskania metodą odlewniczą. Walcowanie natomiast, które może przebiegać na zimno lub na gorąco, pozwala na wytwarzanie taśm, blach czy przewodów [16, 28, 29, 30-32].

Podobnie jak dla obróbki cieplnej, istnieje klasyfikacja stopów aluminium w zależności od stopnia zgniotu oraz warunków prowadzenia przeróbki plastycznej (rys. 1.1.2.3).



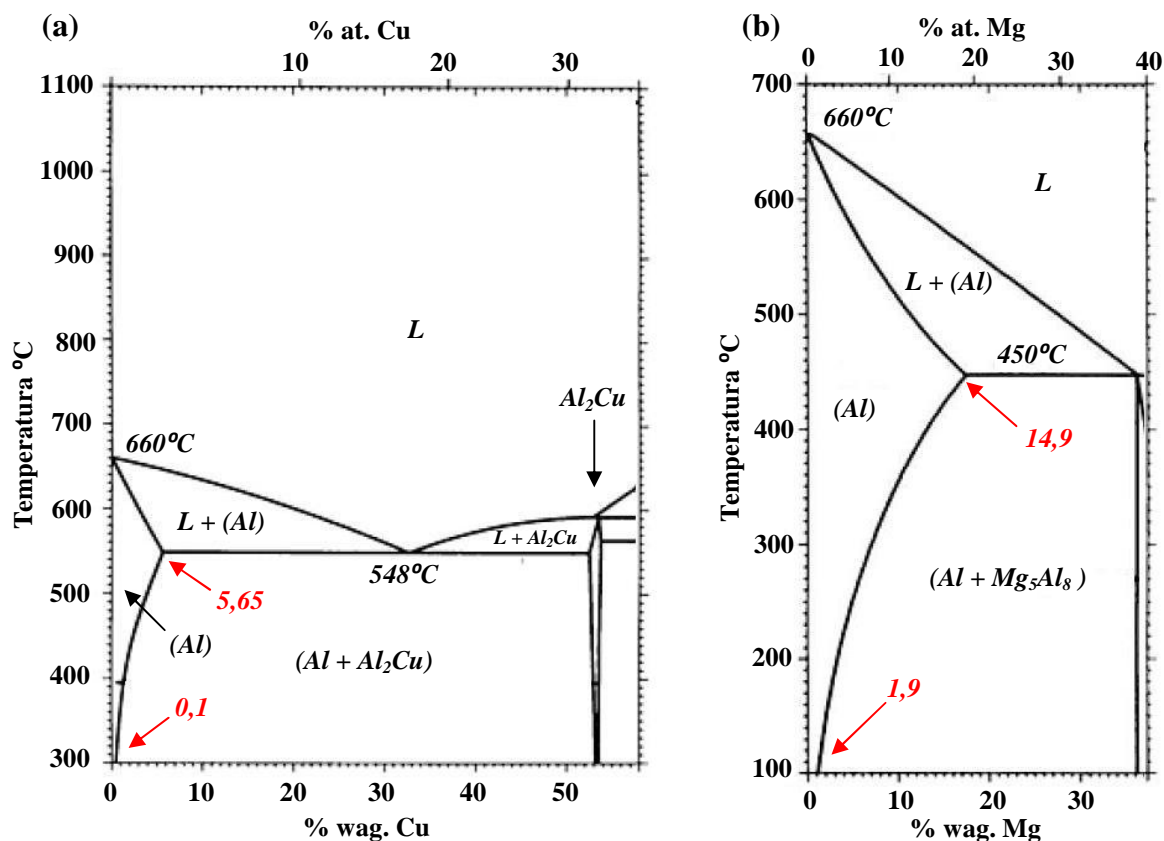
Rys. 1.1.2.3. System identyfikacji stopów aluminium [1, 9, 29-32].

1.3. Charakterystyka stopów aluminium serii 2xxx oraz 5xxx

Stopy aluminium serii **2xxx** (zwane duralami) są stopami przeznaczonymi do przeróbki plastycznej oraz obróbki cieplnej. Charakteryzują się (w zależności od przeprowadzonych zabiegów) bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi, w tym wysoką wytrzymałością na rozciąganie oraz bardzo dobrą wytrzymałością zmęczeniową [2, 3, 11, 23-25]. Układ fazowy Al – Cu, który przedstawiono na rys. 1.1.3a charakteryzuje się występowaniem od strony aluminium przemiany eutektycznej, która zachodzi w temperaturze 548°C przy zawartości miedzi 33,2%. Eutektyka ta jest mieszaniną kryształów Al oraz fazy θ (Al_2Cu). Rozpuszczalność miedzi w aluminium, jak widać na wykresie, jest zmienna wraz z temperaturą, co pozwala na prowadzenie utwardzania wydzieleniowego. Maksymalna rozpuszczalność miedzi w aluminium wynosi 5,65% w 548°C i maleje wraz z temperaturą do 0,1% w 20 °C.

Podatność na umacniającą obróbkę cieplną wynika w głównej mierze z istniejącej w mikrostrukturze (oprócz miękkiego i plastycznego roztworu α) fazy międzymetalicznej Al_2Cu , która wykazuje wysoką twardość (ponad 500HV). Po rozpuszczeniu, przesycaniu, szybkim chłodzeniu i następnie starzeniu uzyskuje się mikrostrukturę z wydzieleniami fazy Al_2Cu w osnowie. Obecność tej fazy powoduje blokowanie ruchu dyslokacji czego rezultatem jest wzrost wytrzymałości materiału. Ponadto stopy aluminium - miedź wykazują dobrą spawalność oraz skrawalność. Powyższe własności mechaniczne (często dorównujące własnościom stali) pozwoliły na szerokie zastosowanie stopów 2xxx w wielu gałęziach przemysłu np.: w lotnictwie, motoryzacji czy w przemyśle maszynowym na silnie obciążone elementy. Wadą stopów aluminium – miedź jest niestety bardzo niska (pośród innych rodzajów stopów aluminium) odporność korozyjna wynikająca z dużej różnicy potencjałów równowagowych pomiędzy aluminium a miedzią [26-32].

Stopy aluminium serii **5xxx** (tzw. hydronalia) przeznaczone tylko do przeróbki plastycznej charakteryzują się przede wszystkim bardzo wysoką odpornością na korozję (są jednymi z najbardziej odpornych na korozję stopów aluminium). Na rys. 1.1.3b przedstawiono wykres fazowy dla układu Al – Mg, w którym podobnie do układu Al – Cu występuje eutektyka. Mieszanina roztworu pierwotnego i fazy Mg_5Al_8 występuje w temperaturze 450°C przy zawartości magnezu wynoszącej 35%. Zmienna rozpuszczalność magnezu w aluminium od 14,9% w temperaturze 450°C do 1,9% dla temperatury 20°C również daje możliwość prowadzenia obróbki cieplnej, jednak pomimo istniejącej fazy Mg_5Al_8 , skuteczność takiej obróbki jest niewielka. Wynika ona przede wszystkim ze stosunkowo niskich własności mechanicznych fazy międzymetalicznej (np.: twardość wynosi $\sim 200\text{HV}$). Ich dobre właściwości mechaniczne po przeróbce plastycznej oraz spawalność, sprawiają, że stopy te znalazły szerokie zastosowanie m.in.: w przemyśle okrętowym, lotniczym, spożywczym czy chemicznym [28, 30-32].



Rys. 1.1.3. Układy równowagi fazowej dla stopu: (a) – aluminium - miedź oraz (b) – aluminium – magnez [29, 32].

Istnieje szereg możliwości prowadzenia zarówno obróbki cieplnej jak i przeróbki plastycznej za pomocą których uzyskać można wymagane właściwości danego stopu.

W tabeli 1.1.3 zestawiono wybrane właściwości mechaniczne stopu 2017 (AlCu4Mg1) oraz 5052 (AlMg2) po podstawowych procesach: samego wyżarzania (O), obróbce cieplnej dla stopu 2017 (T4) i przeróbce plastycznej dla stopu 5052 (H34). Wartości właściwości mechanicznych otrzymano w temperaturze pokojowej

Tab. 1.1.3. Wpływ obróbki stopu 2017 oraz 5052 na wybrane właściwości mechaniczne [11].

2017	Obróbka:	O	T4	
	R _m (MPa)		180	427
R _e (MPa)		70	275	
Wydłużenie (%)		22	22	
Twardość HB		45	105	
5052	Obróbka:	O	H34	
	R _m (MPa)		193	260
	R _e (MPa)		90	214
	Wydłużenie (%)		30	16
	Twardość HB		47	68

Jak widać z zestawienia, własności stopu 2017 po procesie przesycania i naturalnego starzenia (T4) ulegają znacznej poprawie. Własności wytrzymałościowe (R_e , R_m) poprawiają się kilkukrotnie, podobnie jak własności plastyczne materiału (wydłużenie, twardość). W przypadku stopu 5052 nie prowadzi się obróbki cieplnej, natomiast przeróbka plastyczna (50% umocnienia) wraz ze stabilizacją (H34) także znacznie poprawia własności mechaniczne stopu.

Ponadto w przypadku stopów aluminium – miedź wraz ze wzrostem temperatury powyżej 100°C obserwuje się drastyczny spadek wytrzymałości. Obróbka cieplna oraz przeróbka plastyczna mają także wpływ na szereg innych własności takich jak odporność na korozję, własności elektryczne (np. rezystywność), przewodnictwo cieplne itp.

2. Korozja stopów aluminium

Bardzo dobre własności stopów aluminium (zwłaszcza ich gęstość i wytrzymałość), powodują coraz szersze ich zastosowanie w przemyśle m.in. lotniczym i motoryzacyjnym. Wymagania stawiane elementom konstrukcyjnym są zwykle wysokie, w związku z tym odporność korozyjna materiału w danym środowisku jest często istotną cechą decydującą o jego zastosowaniu. W stopach aluminium występują różne rodzaje korozji, które zależą od wielu czynników występujących podczas użytkowania metalu. Jak wiadomo stopy aluminium posiadają niejednorodną mikrostrukturę, której budowa zależy między innymi od sposobu odlewania, rodzaju obróbki cieplnej czy przeróbki plastycznej. W zależności od składu chemicznego danego stopu, rozmieszczenia oraz rozmiaru wydzielań i wtrąceń, stop wykazywać będzie różne zachowanie korozyjne [33–46].

2.1. Właściwości pasywacyjne aluminium

Niski potencjał równowagowy glinu wynoszący $-1,66\text{V}$ względem elektrody wodorowej sugeruje, że jest on metalem bardzo aktywnym chemicznie. Jednocześnie silne powinowactwo glinu do tlenu powoduje, że powierzchnia jego natychmiast pokrywa się warstwą pasywną (zawierającą głównie tlenek glinu Al_2O_3). Związek ten chroni metal przed dalszym niszczeniem (utlenianiem) w wielu środowiskach.

Na rysunku 1.2.1 przedstawiony jest diagram Pourbaix dla glinu [6]. Diagram ten przedstawia warunki termodynamicznej trwałości warstwy pasywnej. Jak widać w środowiskach o pH między 4 a 9 film utworzony na powierzchni aluminium jest stabilny, co oznacza stan pasywny metalu. Jeżeli wartość pH wykroczy poza 9 lub spadnie poniżej 4 warstwa pasywna przestaje być termodynamicznie stabilna i mamy do czynienia z jej degradacją (rozpuszczaniem). Po rozpuszczeniu warstwy następuje proces korozji (korozja równomierna), przebiegający zgodnie z reakcją (1) bądź (2) w zależności od pH środowiska.



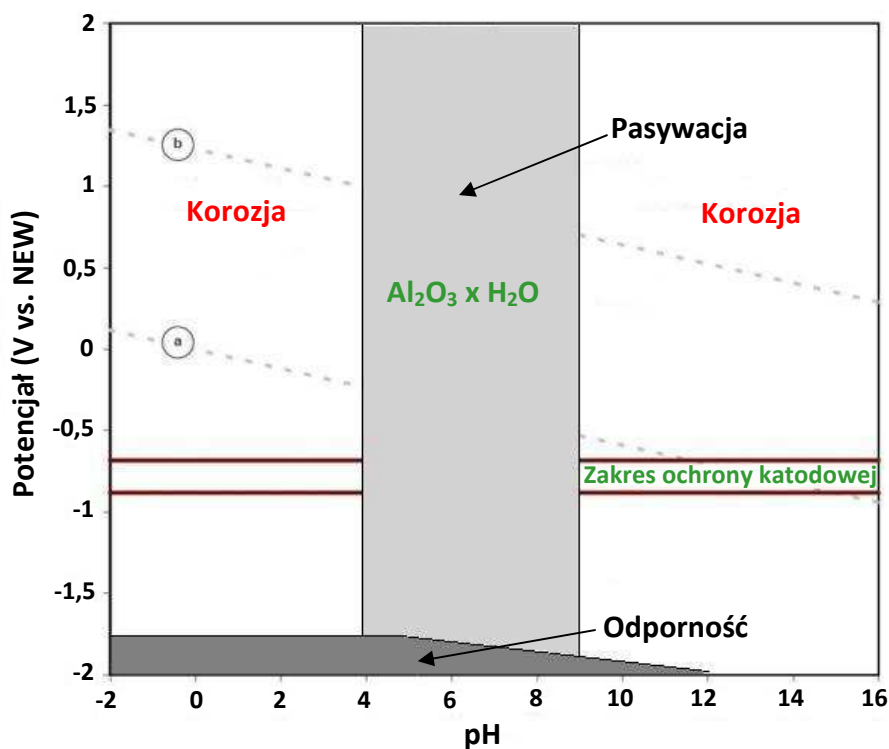
Tutaj potwierdza się także właściwość chemiczna tlenku glinu jaką jest amfoteryczność, czyli jego zdolność do reagowania zarówno z kwasami jak i zasadami. Zatem stopy aluminium nie będą nadawać się jako materiał na konstrukcje pracujące w środowiskach o zbyt niskim (środowisko kwasowe) bądź zbyt wysokim pH (środowiska alkaliczne).

Odporność korozyjną w środowiskach obojętnych stopy aluminium zawdzięczają tworzeniu się na ich powierzchni zwartej warstwy tlenkowej. Tutaj należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, że nie oznacza to, jakoby procesy korozyjne nie miały miejsca. Już od wielu lat podejmowane są próby wyjaśnienia mechanizmów korozji lokalnej (wżerowej, międzykrystalicznej, czy naprężeniowej), które zachodzą w środowiskach obojętnych. Naturalna warstwa tlenkowa utworzona w kontakcie z powietrzem na stopach aluminium składa się z dwóch warstw. Pierwsza zwarta i amorficzna warstwa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ przylegająca do powierzchni metalu, zwana warstwą barierową ze względu na jej właściwości dielektryczne.

Warstwa ta tworzy się na aluminium i jego stopach w czasie kilku milisekund w kontakcie z powietrzem lub środowiskiem utleniającym. Maksymalna grubość pierwszej warstwy wynosi około 4nm. Na pierwszej warstwie narasta druga, hydroksytlenkowa (bemit: $\gamma\text{-AlOOH}$) której grubość zależy od fizykochemicznych warunków środowiska (wilgotność, temperatura itp.). Następnie zachodzi przejście bemitu w wodorotlenek glinu Al(OH)_3 , który jest fazą stabilną w kontakcie z wodą i powietrzem w temperaturze otoczenia [6, 47–50].

Oprócz parametrów fizykochemicznych również składniki stopowe mają wpływ na właściwości naturalnej warstwy tlenkowej tworzonej na stopach aluminium. Magnez jest pierwiastkiem stopowym, który podnosi właściwości ochronne warstwy tlenkowej powstałej na stopie dzięki tworzeniu się mieszanych tlenków. Miedź z kolei jest dodatkiem stopowym pozwalającym na modyfikowanie własności mechanicznych stopu (np. poprzez obróbkę cieplną) znacznie zwiększającym właściwości wytrzymałościowe stopu. Jednocześnie obniża odporność korozyjną materiału [5,6].

Wpływ na budowę, a więc i na właściwości warstwy tlenkowej będzie mieć także orientacja krystalograficzna ziaren. Wraz z rozwojem nowoczesnych technik badawczych, pojawiają się możliwości badania grubości, budowy, czy składu cienkich warstw (rzędu nm). W pracach [51–55], w których opublikowano badania prowadzone m.in. na stalach i stopach tytanu, potwierdzono, że orientacja krystalograficzna, zatem gęstość ułożenia atomów, będzie mieć wpływ na właściwości fizykochemiczne warstwy tlenkowej. To niewątpliwie będzie odpowiadać za odporność materiału na działanie środowiska, a także za zachowanie elektrochemiczne.



Rys. 1.2.1. Diagram Pourbaix dla glinu [6].

Właściwości ochronne warstwy pasywnej będą zależeć również od jej grubości. Zwiększając grubość filmu można poprawić odporność korozyjną stopów aluminium. Proces zwiększania grubości warstwy można prowadzić sztucznie poprzez elektrochemiczne utlenianie aluminium (anodowanie). Otrzymuje się wówczas grubsze niż naturalna, porowate powłoki. Porowatość pozwala także na barwienie komponentów aluminiowych.

2.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopów aluminium

Aluminium w czystej postaci nie znajduje szerszego zastosowania w przemyśle. Aluminium tworzy stopy z wieloma innymi metalami o interesujących dla konstruktora właściwościach. Wiele dodatków stopowych (Cu, Zn, Mn) daje znakomite własności mechaniczne stopom aluminium, ale równocześnie często powoduje drastyczny spadek odporności na korozję w stosunku do czystego aluminium. Odstępstwem od większości przypadków jest dodatek magnezu, który akurat przyczynia się do zwiększenia odporności zwłaszcza w lekko alkalicznych środowiskach (woda morska). Miedź z kolei jest dodatkiem stopowym pozwalającym na modyfikowanie własności mechanicznych materiału (np. poprzez obróbkę cieplną) znacznie zwiększającym własności wytrzymałościowe. Jednocześnie obniża odporność korozyjną takiego stopu. Intensywne badania w zakresie zachowania elektrochemicznego stopów aluminium w środowiskach obojętnych, potwierdziły ich podatność szczególnie na korozję wżerową i międzykrystaliczną. W obu przypadkach winna jest heterogeniczna mikrostruktura. W zależności od składu chemicznego, budowy i rozmieszczenia wydzieleni i wtrąceń w osnowie, to zachowanie będzie różne. Podatność stopu na korozję zależy od różnicy potencjałów równowagowych w danym środowisku pomiędzy wydzieloną fazą międzymetaliczną a osnową. Birbilis i Buchheit [45] przeprowadzili pomiary z użyciem techniki lokalnej (EMT – opis w rozdziale 3) i podali potencjały korozyjne i przebicia najczęściej występujących w stopach Al faz międzymetalicznych. Badania były prowadzone w wodnym roztworze chlorku sodu. Na przykład faza Al_2Cu w środowisku 0,1M NaCl posiada potencjał korozyjny równy -665mV względem NEK (Nasycona Elektroda Kalomelowa), podczas gdy dla spektralnie czystego aluminium (99,9999%) potencjał korozyjny wyniósł -823mV wzgl. NEK (tabela 1.2.2). Tak duża różnica potencjałów z pewnością prowadzi do powstania bardzo silnej pary galwanicznej, gdzie faza Al_2Cu pracuje jako lokalna katoda, a sąsiednia osnowa (często zubożona w pierwiastek stopowy w najbliższym sąsiedztwie wydzielenia – w tym przypadku Cu) jako anoda. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku fazy Al_3Fe , gdzie potencjał w środowisku 0,1M NaCl wyniósł -539mV wzgl. NEK. Przeciwny przypadek Birbilis i Buscheit zarejestrowali dla fazy Mg_2Al_3 , gdzie potencjał korozyjny w środowisku 0,1M NaCl wyniósł -1013mV wzgl. NEK.

Tab. 1.2.2. Potencjały korozyjne wybranych faz międzymetalicznych występujących w stopach Al [45].

Faza:	Al_2Cu	Al_3Fe	Mg_2Al_3	Al (99.9999%)
Potencjał kor.(vs. NEK):	-665mV	-539mV	-1013mV	-823mV

Ponadto w pracy potwierdzono także zależność potencjału korozyjnego od stężenia elektrolitu. Zatem wydzielenia zawierające pierwiastki bardziej szlachetne będą zachowywać

się jak lokalne katody w stosunku do osnowy (fazy anodowej), zbudowanej w większości z aluminium. Ponadto wydzielenia (np. Al_2Cu) wykazują tendencję do utrzymywania stanu pasywnego w większym zakresie potencjałów niż osnowa. W przypadku faz które składają się z pierwiastków mniej szlachetnych (np. magnez) sytuacja będzie odwrotna, tzn. osnowa będzie katodą w stosunku do wydzielenia.

Technika lokalnego mikroogniwa została także zastosowana przez Sutura i Alkire'a [56] do badań zachowania korozyjnego stopu 2024-T3. Opublikowane wyniki potwierdzają, że fazy wzbogacone w pierwiastki bardziej szlachetne pracują jako katody. Ponadto ujawniono mechanizm selektywnego rozpuszczania składników faz AlCuMg i AlCuFeMn . Rozpuszczane były pierwiastki mniej szlachetne (Al, Mg), w przeciwieństwie do bardziej szlachetnych (Cu), które nie ulegały rozpuszczaniu. Proces powodował zmiany stężenia pierwiastków w składzie chemicznym danej fazy. To z kolei prowadziło do lokalnego wzbogacenia badanych faz właśnie w pierwiastek bardziej katodowy.

Jak wiadomo zachowanie korozyjne każdego materiału zależy nie tylko od mikrostruktury, ale także od środowiska. Badania prowadzone przez Mazurkiewicza i Piotrowskiego [57, 58] w skali makro na wytworzonej podczas syntezy fazie Al_2Cu oraz na krótko zwartym ogniwie Al- Al_2Cu w środowiskach zawierających jony SO_4^{2-} , dostarczyły wielu cennych informacji na temat korozji stopów aluminium – miedź. Wykazano, że w środowisku 0,5M Na_2SO_4 o $\text{pH}=7.7$, gęstość prądu korozyjnego oraz wskaźnik korozji były znacznie niższe, niż dla podobnych środowisk siarczanowych, ale o wyższym (ponad 10) bądź niższym pH (poniżej 4). Ponadto, analogicznie prowadzone pomiary na makro ogniwie Al- Mg_2Al_3 pozwoliły wysnuć wnioski, że katodowy lub anodowy charakter danej fazy silnie zależy od środowiska. Zachowanie korozyjne zarówno czystego aluminium jak i stopu będzie determinowane przez środowisko korozyjne już na etapie pierwszego kontaktu granicy faz tlenek/elektrolit. Badania prowadzone przez Lee oraz Pyun [59] dowiodły, że dodatek jonów SO_4^{2-} powodował m.in.: przesunięcie wartości potencjału przebicia warstwy pasywnej w kierunku wyższych wartości. Jony siarczanowe znacznie utrudniają wbudowywanie się jonów Cl^- odpowiedzialnych za korozję wżerową w warstwę tlenkową. Jednocześnie obecność jonów SO_4^{2-} powodowało wzrost gęstości prądu anodowego powyżej potencjału przebicia.

2.3. Rodzaje korozji stopów aluminium

2.3.1. Korozja wżerowa

Jak wszystkie pasywujące się metale, aluminium ma skłonność do korozji lokalnej wywołanej przerwaniem warstwy pasywnej, co w rezultacie prowadzi do **korozji wżerowej**. Ten rodzaj korozji lokalnej ma charakterystyczną cechę, jaką jest nieregularny kształt otworów na powierzchni metalu. Średnica i głębokość wżerów zależą od kilku parametrów takich jak: rodzaj stopu (mikrostruktura) czy środowisko. Aluminium ma skłonność do korozji wżerowej w środowisku o pH bliskim neutralnego, czyli takim jak środowisko naturalne (wody powierzchniowe, woda morska, wilgotne powietrze). W przeciwieństwie do innych metali, korozja wżerowa aluminium i jego stopów jest widoczna gołym okiem, gdyż występuje jako obszerne, białe pola wodorotlenku $\text{Al}(\text{OH})_3$. Mechanizm tego typu korozji jest

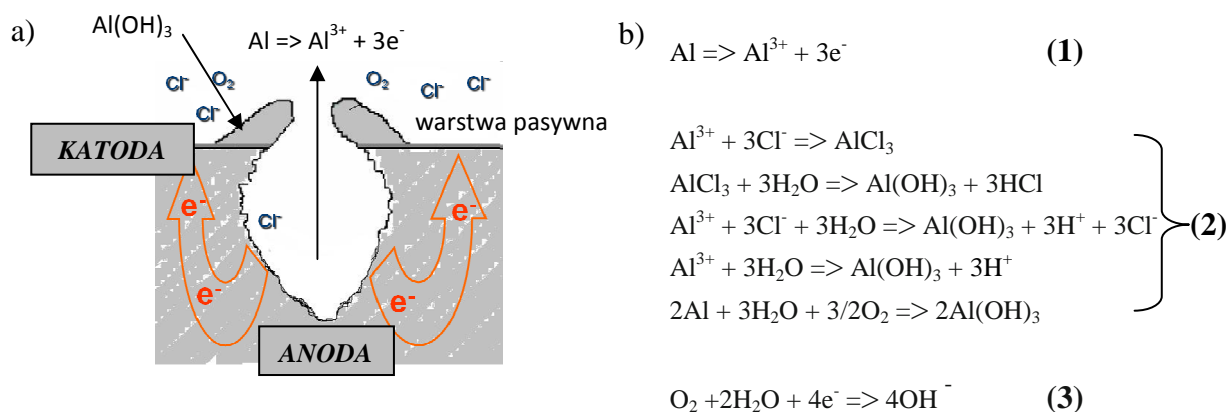
złożonym procesem i do dziś nie został w pełni poznany. Proces inicjacji i rozszerzania się korozji wżerowej, a także możliwość spowolnienia go jest obecnie przedmiotem wielu badań. Istnieje wiele teorii mówiących o mechanizmach i przyczynach zachodzenia procesu korozji wżerowej i są to najczęściej: 1) mechanizm adsorpcji agresywnych jonów na powierzchni warstewki tlenkowej, 2) mechanizm penetracji warstwy pasywnej przez agresywne jony [7]. Przyczyną korozji wżerowej z pewnością jest obecność jonów chlorkowych, które są adsorbowane na naturalnej warstwie tlenkowej, najczęściej w miejscach występowania defektów (wakancje, dyslokacje, mikroszczeliny). Jony chlorkowe w głównej mierze odpowiadają za zniszczenie warstwy tlenku aluminium, ponieważ po osiągnięciu potencjału przebicia, natężenie pola elektrycznego w obszarach z najcieńszą warstwą tlenkową jest wysokie. Powoduje to przenikanie jonów chlorkowych przez warstwę pasywną tworząc związki typu chlorotlenków o zwiększonej rozpuszczalności, co prowadzi do miejscowego zniszczenia (rozpuszczenia) warstwy tlenkowej. Dalsze procesy (przedstawione na rys. 1.2.3.1) powodują samoczynną (autokatalityczną) i lokalną perforację materiału przebiegającą na zasadzie sprzężenia zwrotnego. Ponieważ uszkodzenie warstwy jest lokalne, dochodzi do utworzenia lokalnego ogniwa, gdzie defekt pracuje jako anoda, a otoczenie jako katoda, co prowadzi do powstania wżeru. Proces ten został opisany reakcjami podanymi na rys. 1.2.3.1. Uwolnienie jonów Al^{3+} zgodnie ze schematem (1) prowadzi do szeregu reakcji (2) powodujących lokalne zakwaszenie środowiska w rejonie wżeru (wartość pH spada). W wielu publikacjach przedstawiono badania, które potwierdzają znaczny spadek wartości pH. Badania dotyczyły zarówno korozji wżerowej (skala mikro [60]) jak też korozji szczelinowej [61, 62], którą można traktować jako model w skali makro korozji wżerowej. Spadek wartości pH spowodowany jest procesem uwolnienia jonów H^+ w trakcie reakcji hydrolizy utworzonej soli $AlCl_3$. Równoległe do reakcji (1) oraz (2) przebiega reakcja redukcji zgodnie z (3). Tworzenie wodorotlenku wokół wżeru powoduje z kolei alkalizację środowiska w tym obszarze [7].

Kilka prac zostało poświęconych badaniu lokalnego pH w pobliżu wtrąceń i wydzielen. Na przykład dzięki badaniom prowadzonym przez Parka [60], okazało się że lokalne wartości pH w miejscu występowania wydzielenia Al_3Fe wskazywały na obecność środowiska alkalicznego (wzrost wartości pH – wzrost stężenia jonów OH^-). Al_3Fe jako faza katodowa generuje zachodzenie reakcji redukcji (reakcja 3) prowadzącą do zwiększenia stężenia jonów OH^- . Efektem tego jest rozpuszczenie amfoterycznej warstwy pasywnej w tym obszarze (patrz diagram Pourbaix, rys. 1.2.1). Obecność wtrąceń czy wydzielen w stopie aluminium, powoduje osłabienie warstwy pasywnej i zwiększa podatność stopu na korozję wżerową, co potwierdziły także badania przeprowadzone na stopie 2024-T3 [63]. Zatem obecność innych faz wzmacnia procesy korozyjne. Niejednorodna mikrostruktura zawierająca najczęściej wydzielenia czy też wtrącenia, różniące się składem chemicznym w stosunku do osnowy jest przyczyną powstawania często silnych par galwanicznych.

Podsumowując czynnikami sprzyjającymi powstawaniu korozji wżerowej są:

- obecność przede wszystkim agresywnych jonów Cl^- (przyczyną mogą być także jony I^- , Br^-)
- defekty powierzchniowe warstwy pasywnej,
- obecność wtrąceń i wydzielen często inicjujących proces korozji wżerowej,
- wzrost stężenia jonów chlorkowych w wyniku ich migracji wraz z prądem korozyjnym, prowadzący do powstawania ogniwa korozyjnego wewnątrz wżeru,

- zakwaszenie roztworu wewnątrz wżeru w wyniku uwodnienia (hydrolizy jonów metalu, w następstwie czego, wzrasta lokalnie potencjał pasywacji),
- wysokie przewodnictwo stężonego roztworu soli wewnątrz wżeru,
- ograniczony dopływ tlenu do wnętrza wżeru w wyniku jego słabej rozpuszczalności w stężonym elektrolicie,
- na powierzchni wżeru utworzona zostaje warstwa uwodnionych produktów korozji ($\text{Al}(\text{OH})_3$), która ogranicza możliwość rozcieńczenia roztworu wewnątrz wżeru.



Rys. 1.2.3.1. Mechanizm korozji wżerowej w stopach aluminium - (a) oraz towarzyszące jej reakcje chemiczne - (b).

Prowadzono także badania nad wpływem dodatków stopowych na podatność stopów Al na korozję wżerową w środowisku chlorkowym mając na uwadze obecność pierwiastków w warstwie tlenkowej. Na przykład według [63] wprowadzenie miedzi do roztworu stałego prowadzi do hamowania pittingu. Podejrzewano, że może to być związane z obecnością atomów pierwiastków stopowych w warstwie tlenkowej. Wielu badaczy [64–69] poprzez tworzenie czystych, przesyconych stopów dwuskładnikowych (np. Al-W, Al-Mo, Al-Cr) sprawdzało, czy dodatek pierwiastka bardziej odpornego na korozję wżerową będzie miał wpływ na poprawę odporności stopu. Okazało się, że w istocie we wszystkich przypadkach dodatek pierwiastka powodował przesunięcie potencjału przebicia w kierunku wyższych wartości. W przypadku stopu Al-9%W potencjał przebicia osiągał wartości nawet około 2000mV względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Analiza powierzchniowa na stopach potwierdziła obecność tlenków metali stopowych, jednak ich zawartości nie korelują z zachowaniem korozyjnym. Mianowicie, o ile w przypadku stopów typu Al-Mo czy Al-Cr udział pierwiastków stopowych w tlenku wynosił 5 - 10% o tyle w dość skrajnym przypadku stopu Al-W (wysoka wartość potencjału przebicia) zawartość wolframu wynosiła zaledwie 0,1 – 0,2% W [42, 44, 47]. Wiele innych publikacji [48, 49] także dowodzi, że skład pierwiastkowy warstwy pasywnej ma niewielkie znaczenie jeśli chodzi o podatność stopu aluminium na korozję wżerową.

Doświadczenia pokazują, że odporność na korozję wżerową (pitting) w stopach aluminium jest tym większa im większa jest gęstość występowania wżerów. Dlatego korozja wżerowa może być ograniczona poprzez dodatek żelaza w ilości do 1% (np. stopy 8011 i 8079), co powoduje wzrost ilości katodowych wtrąceń Al_3Fe , a co za tym idzie wzrost gęstości zainicjowanych wżerów [2].

Należy wspomnieć, że jest to szczególnie niebezpieczna forma korozji, gdyż przy niewielkiej ilości skorodowanego materiału może spowodować w krótkim czasie zniszczenie całej konstrukcji.

2.3.2. Korozja naprężeniowa

Korozja naprężeniowa to z kolei rodzaj korozji, który jest wynikiem symultanicznego działania naprężeń mechanicznych (wewnętrznych bądź zewnętrznych) oraz środowiska korozyjnego [2, 12]. Podobnie jak korozja wżerowa, zachodzi w stopach mających powierzchnię pokrytą warstwą pasywną [73]. W przypadku stopów aluminium, pęknięcia wywołane korozją naprężeniową występują zazwyczaj wzdłuż granic międzykrystalicznych i często przypadki takie rozpatruje się jako korozję międzykrystaliczną, gdzie pęknięcie zostało przyspieszone przez występujące naprężenia. Przypadki pęknięcia transkrystalicznego są rzadziej spotykane. Problem korozji naprężeniowej w stopach aluminium mogą wyjaśnić dwa mechanizmy jej powstawania:

- mechanizm elektrochemicznego rozprzestrzeniania
- kruchość (pęknięcie) wodorowe

Mechanizm elektrochemiczny przebiega w ten sposób, że zainicjowane zostaje pęknięcie, które w obecności elektrolitu staje się ogniwem stężeniowym. Najczęściej takie pęknięcie następuje na granicy ziaren (często w występujących tam wydzieleniach). Dno szczeliny tworzy anodę, natomiast zewnętrzna powierzchnia metalu tworzy katodę. Prąd korozji w tym ogniwie przenosi aniony aktywne (często chlorkowe) do wnętrza szczeliny. Anoda podlega roztwarzaniu, co prowadzi do rozwijania się pęknięcia [10]. Proces ten zostaje przyspieszony, jeśli wydzielenie okaże się bardziej katodowe niż osnowa [13].

Pęknięcie wodorowe stopów aluminium długo nie było brane pod uwagę, ponieważ stopień rozpuszczania i dyfuzji wodoru w aluminium jest bardzo niski. Jednak okazało się, że wodór zredukowany podczas procesu korozji może penetrować metal od granicy z warstwą tlenkową. Przy „wierzchołku” pęknięcia, aluminium nie jest pokryte naturalną warstwą tlenku. Powoduje to, że zachodząca w tym miejscu reakcja z wodą, uwalnia wodór, który koncentruje się przy granicach międzyziarnowych i sprzyja międzykrystalicznej dekohezji [7, 10].

Jak dotąd niewiele badań poświęcono wpływowi naprężeń mechanicznych na korozję stopów aluminium. Badania polaryzacyjne wykonane na stopie AA2024-T3, który był poddany naprężeniom mechanicznym (rozciąganie), wykazały obniżenie potencjału przebicia i wzrost gęstości prądu przy danym potencjale w stosunku do próbki niedeformowanej [74]. Wynik ten wskazuje, że stop poddany rozciąganiu był bardziej podatny na korozję wżerową. Z kolei ścislenie stopu AA2024-T3, wykazało korzystny wpływ na odporność korozyjną w roztworze jonów chlorkowych. Potencjał przebicia i repasywacji był wyższy, natomiast prąd w obszarze pasywnym był niższy w porównaniu do próbki nie deformowanej [75]. Na odporność korozyjną stopów aluminium wpływ ma także wspomniana wartość naprężeń mechanicznych oraz wiele innych parametrów, np. temperatura, pH roztworu. W pracy [76] przedstawiono wyniki badania stopów aluminium biorąc pod uwagę intensywność naprężenia

oraz temperaturę. Generalnie wzrost temperatury środowiska powoduje większą podatność stopu aluminium serii 2xxx na korozję naprężeniową.

2.3.3. *Inne rodzaje korozji stopów aluminium*

Oczywiście należy też wspomnieć o innych rodzajach korozji, które dotyczą stopy aluminium.

Korozja międzykrystaliczna to forma korozji, która rozprzestrzenia się po granicach między ziarnami, powodując obniżenie własności mechanicznych materiału. Proces ten nie jest zauważalny gołym okiem, ponieważ „konsumpcja” osnowy następuje w bardzo małym stopniu. Zazwyczaj spowodowana jest różnicami w składzie chemicznym (segregacją pierwiastków) występującymi pomiędzy samym ziarnem a granicą międzyziarnową. Te różnice spowodowane są często przez obróbkę cieplną, czy procesy spawania. Przyczyną rozwoju korozji międzykrystalicznej jest różnica potencjałów elektrochemicznych między ziarnem a granicą międzyziarnową, gdzie często występują wydzielania faz międzymetalicznych a także obecność naprężeń [2, 4, 74]. Korozja międzykrystaliczna inicjowana jest zazwyczaj w miejscach występowania wżerów, które pojawiły się na granicy ziaren. Istnieją dwa mechanizmy postępu tego rodzaju korozji. Pierwszy polega na roztwarzaniu materiału wzdłuż granic międzyziarnowych, jeśli te są obszarami anodowymi. Ma to miejsce na przykład w stopach serii 5xxx, gdzie utworzone fazy na granicach ziaren w środowisku chlorkowym są miejscami elektrochemicznie bardziej aktywnymi niż osnowa. Drugi mechanizm polega na roztwarzaniu osnowy otaczającej katodowe wydzielania znajdujące się na granicy międzyziarnowej. Ten proces obserwowany jest na przykład w stopach serii 2xxx z wydzieleniami Al_2Cu [77, 78]. Dla stopów utwardzanych wydzieleniowo, rozmiar i rozmieszczenie wydzieleni zależy od tego jak zostały przeprowadzone procesy chłodzenia i starzenia. Tutaj można próbować uniknąć wydzieleni, które mogłyby być rozmieszczone po granicach międzyziarnowych. Zazwyczaj intensywność korozji jest oceniana poprzez ilość warstw zaatakowanych ziaren. Przyjmuje się, że proces jest powierzchniowy i nie jest niebezpieczny, gdy obejmuje on 3 lub 4 warstwy [4].

Korozja równomierna także będzie dotyczyć stopów aluminium, co silnie uzależnione będzie od pH środowiska, bowiem w silnie alkalicznych jak też silnie kwasowych roztworach następuje rozpuszczanie warstwy pasywnej (patrz rys. 1.2.1, wykres Pourbaix). Korozja równomierna zachodzi także w środowiskach o wysokim stężeniu jonów chlorkowych w wysokich potencjałach [6, 8, 17].

Korozja galwaniczna wynika z różnic w wartościach potencjałów korozyjnych metali w danym środowisku, co powoduje, że należy zwracać uwagę na łączenia konstrukcyjne pracujące w środowiskach agresywnych i dobrze przewodzących (np. woda morska). Jest problemem dobrze rozpoznany i zapobieganie jej powinno odbywać się już na etapie konstruowania [4, 17, 73, 79, 80].

Sposób oraz dobre wykonanie połączeń konstrukcyjnych ma także znaczenie w zapobieganiu **korozji szczelinowej**. Ten typ korozji może posłużyć jako model makro do badań zjawisk elektrochemicznych zachodzących podczas korozji wżerowej, gdyż szczelinę

oraz procesy zachodzące wewnątrz można traktować jako podobne mające miejsce podczas wżerowania [4, 6, 17, 33, 50].

Innym rodzajem korozji występującym w stopach aluminium może być **korozja warstwowa**, będąca formą korozji międzykrystalicznej dotykającej komponenty wykonane drogą przeróbki plastycznej. Problem korozji warstwowej można ograniczyć przez odpowiednią obróbkę cieplną (procesy rekrytalizacji) [4, 50, 73].

Korozja erozyjna jest wywoływana przez strumień cieczy uderzający o powierzchnię metalu. Prowadzi to do lokalnego uszkodzenia warstwy pasywnej, jak również do uszkodzeń powierzchni metalu przez cząstki znajdujące się w cieczy. Powierzchnie poddane atakom korozji erozyjnej charakteryzują się często połyskiem metalicznym, gdyż są wolne od produktów korozji. Z korozją erozyjną najczęściej mamy do czynienia w różnego rodzaju instalacjach przemysłowych, takich jak np. rurowe wymienniki ciepła w instalacjach do odsalania wody morskiej. Proces ten można ograniczyć poprzez odpowiednie dobranie prędkości przepływu medium, temperatury a także składu chemicznego medium [4, 6, 16, 73].

Na koniec niniejszego rozdziału należy także wspomnieć o szeroko badanym zjawisku **korozji zmęczeniowej**, występującej w stopach aluminium, które tworzą konstrukcje poddane cyklicznym, szybkim zmianom naprężeń (drganiom). Jak wiadomo praktycznie każda konstrukcja w mniejszym bądź większym stopniu poddana jest procesom zmęczeniowym. Z kolei niewłaściwe wykonanie powłoki lakierniczej na aluminium będzie sprzyjać tzw. **korozji nitkowej**, a obecność organizmów biologicznych **korozji mikrobiologicznej** [4, 6, 73].

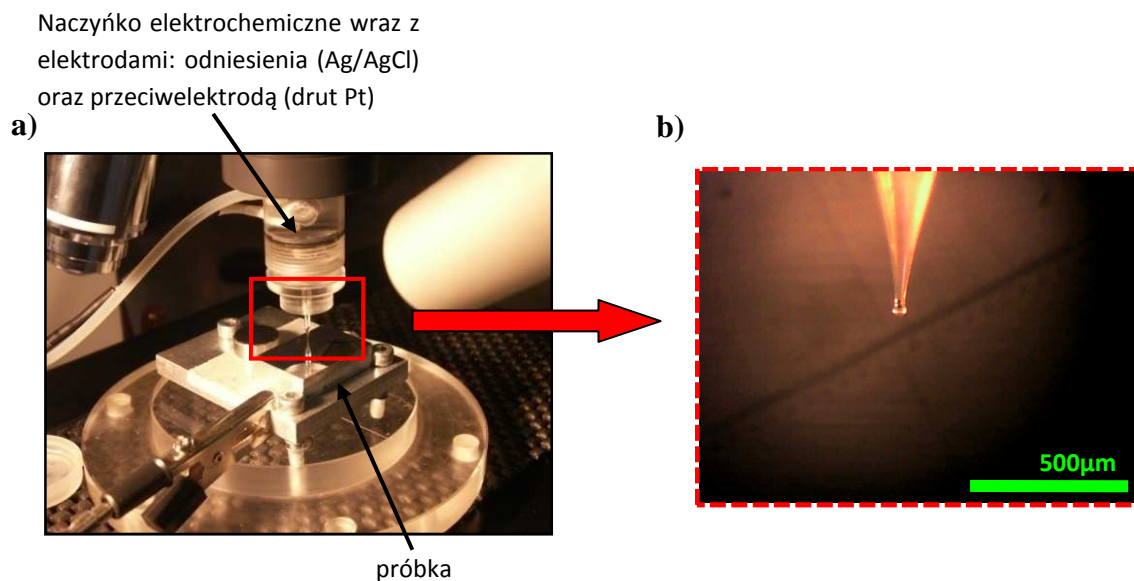
3. Nowoczesne techniki lokalne stosowane w badaniach korozyjnych

Rozwój technologii i inżynierii materiałowej, które pozwalają otrzymywać np. mikroelektrody oraz elektroniki (duża czułość i dokładność pomiarowa) pozwoliły na budowę aparatury, dzięki której można dokonywać pomiarów zachowania elektrochemicznego nawet w nanoskali. Techniki lokalne różnią się od siebie zasadą działania i rozdzielczością. Generalnie możemy je podzielić na techniki bazujące na mikrokapilarach tj.: technika lokalnego mikroogniwa (EMT – *Electrochemical Microcell Technique*), technika lokalnego mikroogniwa z przepływem (SDCT – *Scanning Droplet Cell Technique*) oraz te których działanie opiera się na sondach tj.: technika skaningowej elektrody odniesienia (SRET – *Scanning Reference Electrode Technique*), technika skaningowej wibrującej elektrody (SVET – *Scanning Vibrating Electrode Technique*), lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (LEIS – *Local Electrochemical Impedance Spectroscopy*), skaningowy mikroskop elektrochemiczny (SECM – *Scanning Electrochemical Microscopy*). W niniejszym rozdziale omówione zostały wybrane techniki lokalne najczęściej stosowane w badaniach korozyjnych.

3.1. Technika Lokalnego Mikroogniwa (Electrochemical Microcell Technique - EMT)

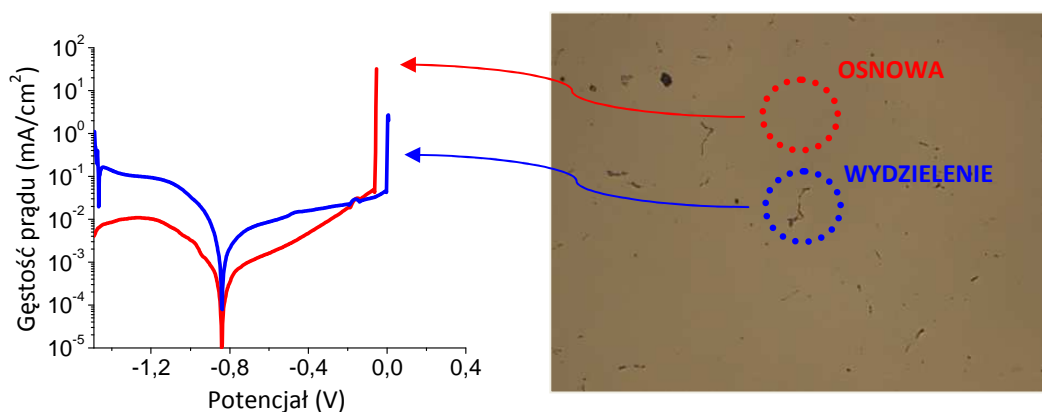
Jedną z nowszych technik lokalnych służących do badania zachowania elektrochemicznego w mikroobszarach jest tzw. technika lokalnego mikroogniwa, stosująca mikrokapilary (rys. 1.3.1) [81-92]. Podstawowym elementem tej techniki jest cienka szklana rurka (mikrokapilara), wypełniona elektrolitem, której końcówka może mieć bardzo małą średnicę rzędu od kilku mikrometrów do 1 milimetra. Średnica dobierana jest w zależności od budowy mikrostruktury badanego materiału. To pozwala na dokładne określenie odporności korozyjnej w danym mikroobszarze (np. na wydzieleniu lub w miejscu występowania defektów mikrostrukturalnych). Mikrokapilara umieszczona jest w naczynku elektrochemicznym, gdzie znajdują się przeciwelektroda (najczęściej drut Pt) i elektroda odniesienia (najczęściej Ag/AgCl). Elektrody podłączone są do potencjostatu przystosowanego do pomiarów bardzo niskich wartości prądu (rzędu pA). Na rysunku 1.3.1. a) oraz b) zamieszczono fotografie układu stosowanego w niniejszej pracy.

Ekstremalnie niskie wartości prądu wynikają z bardzo małych powierzchni na jakich prowadzony jest pomiar. Tak złożony układ elektrochemiczny zamocowany jest w uchwycie, w pozycji jednego obiektywu mikroskopu, co pozwala precyzyjnie wybrać miejsce prowadzenia pomiaru. Całość umieszczona jest w klatce Faraday'a, która ekranuje ten czuły układ przed wpływem zewnętrznych pól elektromagnetycznych. Na rysunku 2.3.1 pokazano ideę prowadzenia badań oraz przykładowy wynik pomiaru wykonanego za pomocą techniki EMT.



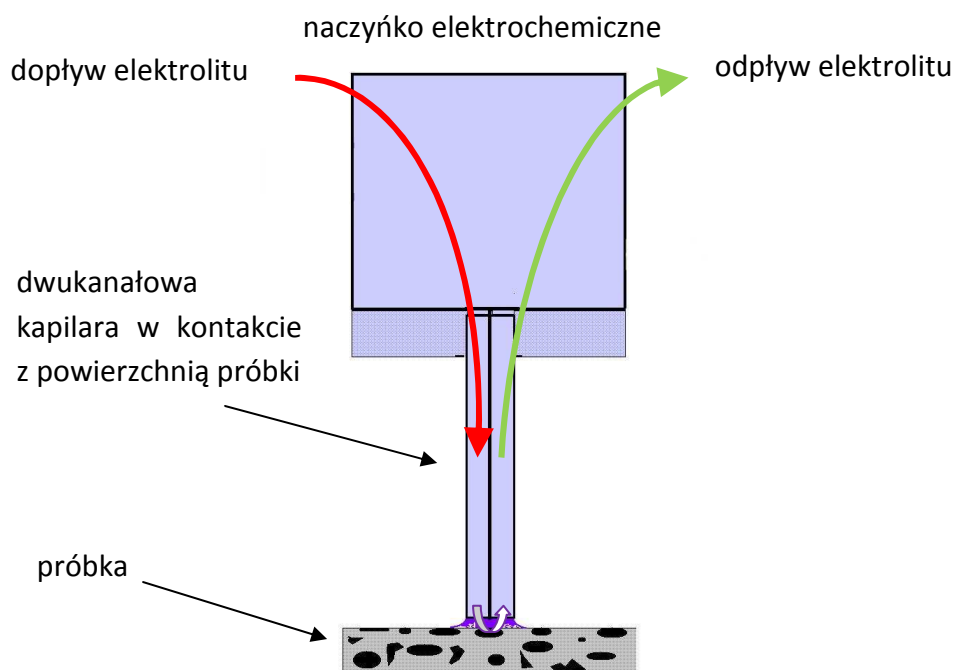
Rys. 1.3.1. (a) - zdjęcie układu badawczego techniki elektrochemicznego mikroogniwa oraz (b) - fotografia z widoczną mikrokapilarą (średnica mikrokapialary - 50 μ m).

Lokalne krzywe polaryzacyjne wykonane zostały w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu 0,1M/dm³ na stopie AlMg2. Technika ta pozwoliła z dużą rozdzielczością zmierzyć zachowanie elektrochemiczne poszczególnych mikroobszarów (osnowa, osnowa i wydzielenie; rys. 2.3.1)



Rys. 2.3.1. Przykładowy wynik pomiaru uzyskany przy zastosowaniu EMT - zachowanie korozyjne w mikroobszarach stopu AlMg2 w środowisku chlorkowym (krzywa czerwona dla osnowy; krzywa niebieska dla wydzielenia).

Istnieje również technika lokalnego mikroogniwa z przepływem (SDCT), której zasada działania także opiera się na mikrokapilarach [93–95]. Tutaj różnica w zasadzie działania polega na użyciu specjalnej dwukanałowej mikrokapilary, gdzie elektrolit jednym kanałem jest doprowadzany, a drugim elektrolit jest odprowadzany (rys. 3.3.1). Za pomocą zewnętrznej pompy jest możliwość wymuszenia ruchu elektrolitu (czyli ciągle jego odświeżanie). Taki układ pozwala np. na wykonanie „mapy zachowania elektrochemicznego” powierzchni próbki.

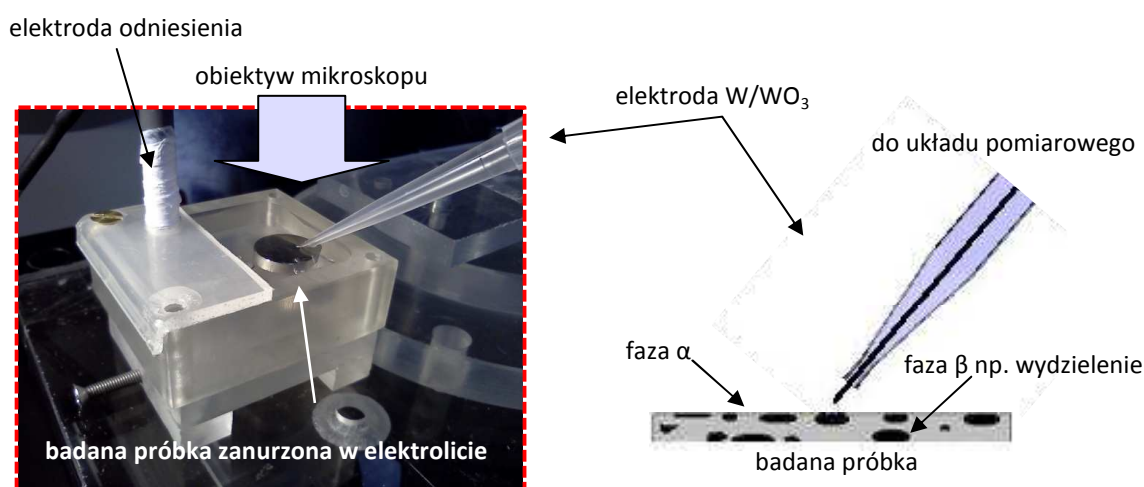


Rys. 3.3.1. Schematycznie przedstawiona zasada działania układu z przepływem SDCT.

3.2. Pomiar pH blisko powierzchni stopu

Procesy korozyjne często powodują zmiany stężenia jonów wodorowych, czyli zmiany wartości pH. W ostatnich latach wraz z rozwojem technik pomiarowych pojawiła się możliwość lokalnego pomiaru pH. Mikroelektrody do pomiaru pH mogą więc służyć jako dodatkowe narzędzie do charakteryzowania zachowania korozyjnego materiałów. Pośród różnego rodzaju mikroelektrod, zbudowanych w różny sposób i z różnych materiałów (wolframowe, irydowe, antymonowe [96–98]) w niniejszej pracy w użyciu znalazły się mikroelektrody wolframowe.

Aby można było badać wartość pH roztworu blisko powierzchni elektrody pracującej podczas procesu elektrodowego, używa się specjalnie przygotowanego drutu wolframowego o danej średnicy (np. 100 μ m). Aby elektroda była czuła na zmiany pH drut wolframowy pokrywa się elektrolitycznie tlenkiem wolframu WO₃. Wartość potencjału elektrody W/WO₃ zależy od wartości pH roztworu. Zasada pomiaru polega na rejestracji wartości potencjału elektrody (w tym przypadku pomiar odbywał się względem elektrody kalomelowej, rys. 1.3.2). Aby można było przyporządkować zmierzoną wartość potencjału danej wartości pH wcześniej przeprowadza się kalibrację. Kalibrację elektrody tlenkowej W/WO₃ można wykonać w roztworach buforowych o pH w przedziale od 2 do 7. Polega ona na pomiarze wartości potencjału elektrody W/WO₃ względem nasyconej elektrody kalomelowej w roztworach buforowych. W ten sposób otrzymuje się krzywą kalibracyjną, czyli zależność potencjału mikroelektrody od wartości pH. Wyniki pomiarów z użyciem tej techniki przedstawiono w rozdziale 7.



Rys. 1.3.2. Fotografie z widocznym układem do pomiaru lokalnego pH.

3.3. Inne lokalne techniki elektrochemiczne

Technika skaningowej elektrody odniesienia (SRET - Scanning Reference Electrode Technique) pozwala mierzyć zmiany potencjału na powierzchni próbki. Pomiaru potencjału dokonuje się za pomocą dwóch platynowych mikroelektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu, oddalonych od siebie o 100 μ m. Para elektrod znajduje się w niewielkiej odległości od powierzchni elektrody badanej i może się poruszać wzdłuż linii bądź w dwóch kierunkach, co pozwala na skanowanie powierzchni. Stosunkowo niewielka

rozdzielczość tej techniki, która zależy między innymi od średnicy mikroelektrod, odległości od próbki czy oporności elektrolitu, pozwala na pomiary procesów korozyjnych w stosunkowo dużej skali (kilkadziesiąt mikrometrów). Zatem można badać powłoki, niektóre stopy aluminium [99–102].

Technika skaningowej wibrującej elektrody (SVET - Scanning Vibrating Electrode Technique) pozwala natomiast mierzyć lokalne zmiany gęstości prądu i jest techniką o wystarczającej rozdzielczości do badania zachowania elektrochemicznego przemysłowych stopów metali, gdzie średnia wielkość ziarna wynosi ok. 50 μ m [103]. Można także stosować technikę SVET do pomiaru i wyznaczania rozkładu prądów w miejscach występowania defektów np. w powłokach [104, 105]. Metoda pozwala na pomiar lokalnych zmian gęstości prądu na powierzchni elektrody w środowiskach o niskiej konduktywności. Mikroelektroda Pt-Ir pokryta czernią platynową zamocowana jest do przetwornika piezoelektrycznego, który pod wpływem przyłożonego zmiennego napięcia wpada w drgania w kierunku równoległym i prostopadłym do powierzchni próbki. Wartość amplitudy drgań jest równa średnicy mikroelektrody (np. 20 μ m), natomiast częstotliwość wynosi 600Hz dla kierunku równoległego i 200Hz dla prostopadłego. W ten sposób możliwym staje się pomiar lokalnego potencjału, a następnie korzystając z prawa Ohma oblicza się prąd.

Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) jako metoda pomiarowa jest znana i rozwijana od kilku lat. Teoretyczne podstawy tej metody opisane są w rozdziale 4.3.2. Natomiast **lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (LEIS – Local Electrochemical Impedance Spectroscopy)** pozwala na lokalny pomiar impedancji (w mikroobszarach) w określonym zakresie częstotliwości. Najczęściej jest to zakres od kilku kHz do kilku mHz. W praktyce są dwie możliwości prowadzenia pomiaru LEIS. Za pomocą tzw. bielektrod, gdzie w specjalnej głowicy umieszczone są dwie platynowe elektrody. Za ich pomocą dokonuje się pomiaru gęstości prądu w funkcji częstotliwości lub odległości sondy od powierzchni metalu. Układ zawiera także elektrodę odniesienia oraz przeciwelektrodę [106, 107]. Pomiary impedancyjne można także prowadzić za pomocą EMT (technika opisana w rozdziale 3.1), co pozwala na prowadzenie pomiarów z dużo większą rozdzielczością niż układem z bielektrodami [108–111].

Skaningowy mikroskop elektrochemiczny (SECM – Scanning Electrochemical Microscope) pozwala z kolei badać reaktywność chemiczną na granicy faz elektrolit/badany materiał. Wykorzystywany jest do badania zjawisk na granicy faz z przebiegającymi reakcjami redoks, czyli procesy korozji, reakcje w ogniwach paliwowych itp. [112–115]. Głównym elementem mikroskopu elektrochemicznego jest odpowiednio zbudowana sonda. Jest to zatopiony w szkle platynowy drucik o średnicach od nano do mikrometrów. Zanurzona w elektrolicie sonda jest obciążona odpowiednim prądem dyfuzyjnym, który w warunkach stacjonarnych osiąga pewną wartość (i). W trakcie pomiaru, kiedy sonda znajduje się bardzo blisko powierzchni próbki i następuje reakcja redoks (występuje wówczas prąd Faraday'a), wartość prądu (i) zmienia się. W zależności od tego czy powierzchnia próbki jest przewodząca czy jest izolatorem, mierzony prąd będzie miał odpowiednio większą lub mniejszą wartość niż (i). W trakcie procesów korozyjnych mikroobszary o dobrym przewodnictwie mogą być miejscami, gdzie będą powstawać wżery.

Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) i mikroskopia sił atomowych (AFM – *Atomic Force Microscopy*) to nowoczesne techniki badania topografii powierzchni materiałów, znane i rozwijane od wielu lat. Obie metody zostały także przystosowane do analizy zachowania powierzchni podczas procesów elektrochemicznych.

Elektrochemiczny skaningowy mikroskop tunelowy oprócz standardowego osprzętu wyposażony jest także w bipotencjostat, który pozwala kontrolować niezależnie potencjał ostrza i potencjał próbki badanego materiału. Technika ma swoje ograniczenia wynikające z samej zasady działania, np. bardzo wysoka rozdzielczość, gdzie mamy możliwość obserwacji powierzchni w skali nano, a procesy elektrochemiczne zachodzą w większej skali. Inny problem to bliska obecność ostrza, który wprowadza efekt ekranowania czy brak możliwości jednoczesnego badania zachowania elektrochemicznego i topografii powierzchni. Niewątpliwą zaletą tej techniki jest możliwość obserwacji procesów zachodzących np. podczas destrukcji warstwy pasywnej w nanoskali, w tym korozji wżerowej (co jest z drugiej strony zaletą wysokiej rozdzielczości) [116–122]. Natomiast **elektrochemiczny mikroskop sił atomowych** ma wiele zalet, sprawiających, że jest częściej niż STM stosowany do badań lokalnego zachowania korozyjnego materiałów, takich jak stopy aluminium [123–125], czy stale [126, 127]. W pierwszej kolejności należy wspomnieć o możliwości obserwacji zmian na powierzchni próbki w trakcie procesu elektrochemicznego. Ponieważ AFM działa na zasadzie oddziaływania sił międzyatomowych (czyli pomiar odbywa się „mechanicznie”), tutaj nie ma zakłóceń wynikających z powstających prądów faradajowskich, co ma miejsce w STM. Zatem ostrze mikroskopu AFM jest obojętne dla zachodzących procesów elektrochemicznych. Problemem natomiast, podobnie jak w przypadku STM jest efekt ekranowania wywołany przez ostrze.

Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie wpływu odkształcenia plastycznego na odporność korozyjną wielofazowych stopów aluminium w wodnych roztworach elektrolitów.

Tezy pracy

- Niejednorodna mikrostruktura stopów aluminium i mikrosegregacja pierwiastków stopowych wpływają na elektrochemiczne zachowanie się poszczególnych mikroobszarów i na rozkład naprężeń mechanicznych generowanych podczas odkształcenia plastycznego stopu aluminium.
- Rodzaj odkształcenia plastycznego (rozciąganie, kompresja) ma istotny wpływ na odporność korozyjną stopów aluminium, a na granicy faz wydzielenie/osnowa może powstawać gradient odkształceń.
- Odkształcenie plastyczne (rozciąganie) faworyzuje reakcję katodową i anodową. Rozciąganie przyspiesza roztwarzanie aluminium, co prowadzi następnie do hydrolizy soli glinu i lokalnego zakwaszenia roztworu przy powierzchni stopu.
- Miejsce pobrania próbki z wlewka o średnicy 25cm może mieć wpływ na mikrostrukturę, a także własności pasywacyjne stopu aluminium.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

4. Materiał badany

Badanym materiałem były dwa znacznie różniące się właściwościami zarówno mechanicznymi, jak i zachowaniem elektrochemicznym stopy aluminium. Stop AlCu4Mg1 (2017) oraz stop AlMg2 (5052). Oba stopy przeznaczone są do przeróbki plastycznej, jednak badania prowadzono na materiale znajdującym się w stanie lanym. Próbkę do badań została wycięta z wlewka, odlanego na linii ciągłego odlewania. Po odlaniu wlewka nie podlegał żadnej obróbce (plastycznej ani cieplnej).

Przygotowanie próbek obu stopów odbywało się w taki sam sposób. Mianowicie po wycięciu próbek z wlewka, próbki były szlifowane na papierach ściernych o gradacji od 1200 do 4000. Następnie próbki polerowano na pastach diamentowych, by w ostatnim etapie poddać je końcowemu zabiegowi polerowania na kauczukowej tarczy w obecności koloidalnej zawiesiny tlenku krzemu. Po każdym zabiegu polerowania próbki oczyszczane były w etanolu przy użyciu płuczki ultradźwiękowej.

4.1. Skład chemiczny badanych stopów

W składzie chemicznym stopu AlCu4Mg1 oprócz Al (ok. 93% mas.) i Cu (4,5% mas.) znajdują się także niewielkie ilości Mn (ok. 0,8% mas.), Mg (ok. 0,6% mas.), Si (ok. 0,45% mas.) oraz Fe (0,2% mas.).

Tab. 1.4.1. Skład chemiczny badanego stopu AlCu4Mg1 oraz wg. normy PN-EN 573-3:2007 (% mas.).

Pierwiastek:	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	inne
AlCu4Mg1 badany	4,503	0,576	0,852	0,205	0,465	0,139
AlCu4Mg1 wg. normy	3,5-4,5	0,4-1,0	0,4-1,0	0,7	0,2-0,8	0,15

W składzie chemicznym stopu oprócz aluminium (ok. 98% at.) i magnezu (ok. 1,8% at.) znajdują się także niewielkie ilości żelaza (ok. 0,1% at.), krzemu (ok. 0,09% at.), manganu (ok. 0,027% at.) oraz miedzi (ok. 0,01% at.).

Tab. 2.4.1. Skład chemiczny stopu badanego AlMg2 oraz wg. normy PN-EN 573-3:2007 (% mas.).

Pierwiastek:	Mg	Cu	Mn	Fe	Si	inne
AlMg2 badany	1,605	0,024	0,061	0,198	0,095	0,054
AlMg2 wg. normy	2,2-2,8	0,1	0,1	0,4	0,25	0,054

4.2. Roztwory

Badania stopów prowadzone były w dwóch różnych środowiskach. Pierwszym był wodny roztwór chlorku sodu (NaCl) o stężeniu $0,1\text{M}/\text{dm}^3$, drugim był wodny roztwór siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4) o stężeniu $0,1\text{M}/\text{dm}^3$ (tabela 1.4.3). Zastosowanie dwóch roztworów miało na celu porównanie odporności korozyjnej wybranych stopów aluminium w roztworach zawierających agresywne aniony Cl^- i SO_4^{2-} . Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej.

Tab. 1.4.2. Charakterystyka elektrolitów stosowanych w badaniach

Elektrolit	pH
0,1M NaCl	6,3
0,1M Na_2SO_4	5,9

4.3. Techniki pomiarowe stosowane w pracy

4.3.1. Badania powierzchni oraz mikrostruktury stopów aluminium

Obserwacje mikrostruktury zostały przeprowadzone za pomocą mikroskopu optycznego typu Nikon Eclipse L150. Mikroskop posłużył także do prowadzenia pomiarów elektrochemicznych z użyciem techniki lokalnego mikroogniwa (EMT). Opis techniki znajduje się w rozdziale 3 niniejszej pracy.

Obserwacje mikrostruktury oraz analiza składu chemicznego zostały przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Skaningowy mikroskop elektronowy (typu JEOL 6400F) ze zintegrowanym mikroanalizatorem rentgenowskim EDS pozwolił na zobrazowanie mikrostruktury badanych stopów aluminium, oraz analizę składu chemicznego w poszczególnych fazach występujących w materiale.

Badania wykonane za pomocą Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego (TEM) typu TECNAI G2 umożliwiły obserwację mikrostruktury stopów aluminium w mikro- i nanoskali, a także dostarczyły informacji na temat składu chemicznego poszczególnych faz występujących w badanych stopach. Z kolei badania za pomocą dyfrakcji elektronowej pozwoliły określić strukturę faz występujących w stopach AlCu4Mg1 i AlMg2. Badania składu chemicznego warstw pasywnych i produktów korozji wykonano za pomocą wysokorozdzielczej Spektroskopii Elektronów Augera (AES) oraz Rentgenowskiej Spektroskopii Fotoelektronów (XPS). AES umożliwiła także uzyskanie głębokościowego rozkładu pierwiastków (profil składu chemicznego).

Badanie topografii powierzchni przeprowadzono z użyciem mikroskopu sił atomowych (AFM) typu Q-Scope 350 firmy Quesant Instrument Corporation. Urządzenie to pozwala na uzyskanie zarówno obrazu dwuwymiarowego (2D) jak i trójwymiarowego (3D) powierzchni badanego materiału w wysokiej rozdzielczości. Możliwość obserwacji zmian zachodzących na powierzchni materiału przed, po oraz podczas testów korozyjnych (badania in-situ) jest niezwykle cennym źródłem informacji. W pracy zastosowano także badania

z wykorzystaniem mikrotwardościomierza (typu Buehler MicroMet), który pozwolił na zmierzenie własności mechanicznych (twardości) w wybranych mikroobszarach.

4.3.2. Techniki elektrochemiczne

Wszystkie pomiary elektrochemiczne wykonane zostały przy użyciu wysokoczułego potencjostatu AUTOLAB PGStat 302N z wbudowanym modułem do pomiaru niskich wartości prądów.

Potencjał korozyjny (OCP - *Open Circuit Potential*) jest ważnym parametrem pozwalającym na przewidywanie odporności korozyjnej materiałów metalicznych. Jest to prosty pomiar potencjału elektrody (metal, stopu), w warunkach bezprądowych, względem elektrody odniesienia. W przypadku korozji w stanie aktywnym, czy stopów łatwo pasywujących się potencjał korozyjny może osiągnąć stabilną wartość stosunkowo szybko (nawet po kilkudziesięciu minutach) [50, 73, 128].

Aby ocenić zachowanie korozyjne badanych stopów, zarówno przed jak i po odkształceniu plastycznym, przeprowadzono pomiary **liniowej woltamperometrii** (LSV - *Linear Sweep Voltammetry*). Metoda liniowej woltamperometrii polega na rejestrowaniu odpowiedzi prądowej w zależności od liniowo rosnącego potencjału, który zadany jest na badanej próbce. Pozwala to na otrzymanie krzywych polaryzacyjnych, które są charakterystyczne dla danego materiału w danych warunkach. Uzyskuje się w ten sposób charakterystykę, na której widoczny jest m.in. potencjał bezprądowy (czasem jest to potencjał korozyjny), obszar pasywny oraz potencjał przebicia warstwy pasywnej. Badania polaryzacyjne dla wybranych stopów aluminium zostały przeprowadzone w 0,1M roztworze chlorku sodu oraz 0,1M roztworze siarczynu(VI) sodu, natomiast szybkość skanowania potencjału wynosiła 1mV/s oraz w niektórych przypadkach 16,6mV/s [73, 128].

Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) należy do grupy technik zmiennoprądowych. Zasada pomiaru polega na nałożeniu na próbkę sygnału zmiennego (najczęściej napięcia sinusoidalnego) o zadanej częstotliwości chwilowej i amplitudzie. Rejestrowana jest odpowiedź prądowa o takiej samej częstotliwości, danej amplitudzie oraz z przesunięciem fazowym. Impedancję liczymy z ilorazu $E(t)/I(t)$, gdzie $E(t)$ jest zmiennoprądowym sygnałem napięciowym o małej amplitudzie, natomiast $I(t)$ jest odpowiedzią prądową na sygnał napięciowy [128, 129].

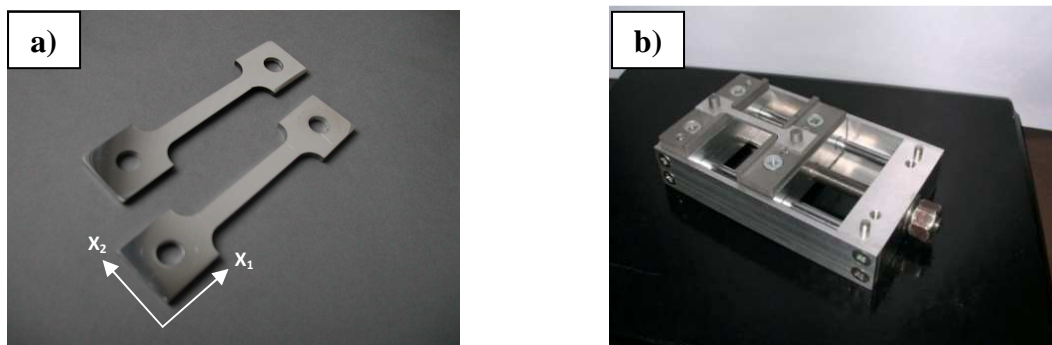
Badania procesów korozji i pasywacji stopów aluminium AlCu4Mg1 i AlMg2 prowadzono za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w następujących warunkach:

- zakres częstotliwości potencjału (sygnału napięciowego): 100kHz – 1mHz
- amplituda sygnału napięciowego: 10mV

Rejestracja widm impedancyjnych odbywała się przy stabilnej wartości potencjału korozyjnego (OCP). Najczęściej potencjał stabilizował się w czasie 1 do 2 godzin.

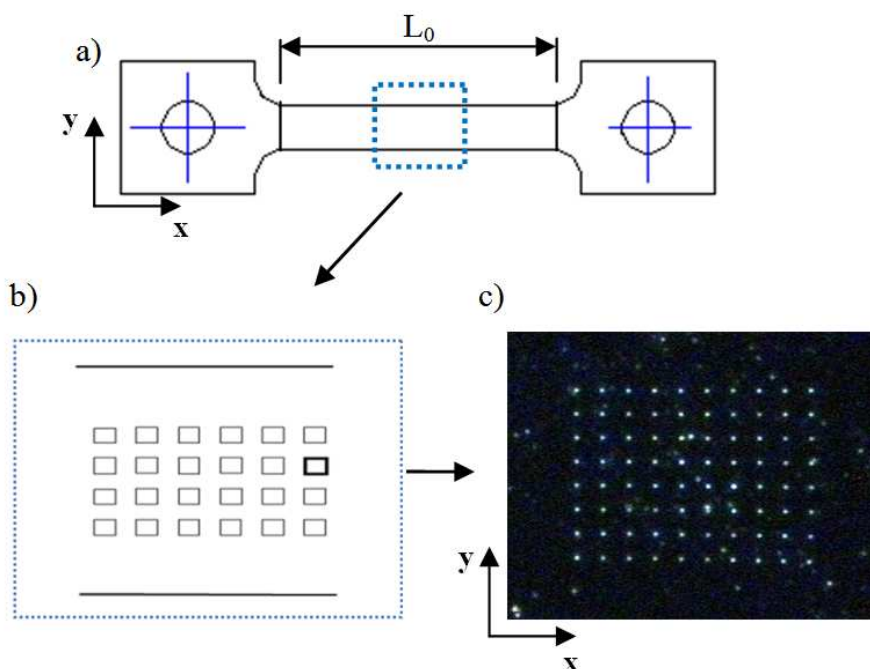
4.4. Odształcenie materiału oraz lokalne zachowanie mechaniczne

Aby zbadać wpływ odkształcenia plastycznego na odporność korozyjną badanych stopów aluminium, próbki ukształtowane w sposób pokazany na rys. 1.4.4(a), zostały poddane deformacji (rozciąganie wzdłuż osi x_1). Test mechaniczny został przeprowadzony przy użyciu urządzenia z mechanizmem śrubowym umożliwiającym precyzyjne rozciągnięcie próbki (rys. 1.4.4(b)).



Rys. 1.4.4. (a) – fotografia przedstawiająca kształt próbek do wykonania testu mechanicznego; (b) – mechanizm śrubowy służący do odkształcania próbek.

Analiza zachowania mechanicznego w mikroobszarach została przeprowadzona za pomocą litografii (rys. 2.4.4). Metoda ta pozwoliła określić z dużą rozdzielczością zachowanie mechaniczne stopu po deformacji w mikroobszarach [130, 131].



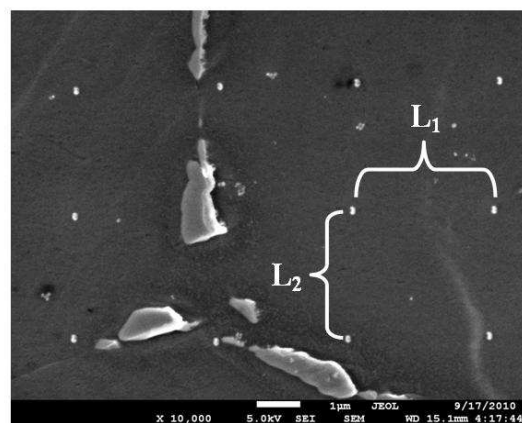
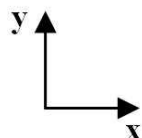
Rys. 2.4.4. Kształt próbki służącej do badania zachowania mechanicznego i elektrochemicznego w mikroobszarach (a) oraz miejsce naniesienia siatki służącej do pomiaru odkształcenia plastycznego w mikroobszarach (b, c).

W pierwszej kolejności próbka (jak na rys. 2.4.4(a)) została wypolerowana za pomocą papierów ściernych oraz past diamentowych. Następnie na powierzchni materiału osadzono 24 siatki z regularnie rozmieszczonymi punktami (rys. 2.4.4(b) i (c)). Każda siatka złożona była z 80 punktów, gdzie dystans pomiędzy każdym punktem był jednakowy i wynosił 3,2 μm . Proces nanoszenia punktów odbywał się wieloetapowo z użyciem wiązki elektronowej. W pierwszej kolejności na powierzchnię próbki naniesiono cienką (300nm) warstwę żywicy (Polimetakrylan metylu - PMMA). Następnie próbkę wygrzewano w piecu w temperaturze 175 $^{\circ}\text{C}$ w czasie 3 godzin. Po zabiegu wygrzewania, próbkę umieszczono w komorze skaningowego mikroskopu elektronowego, za pomocą którego można było precyzyjnie, punktowo oraz w regularnych odległościach (3,2 μm) bombardować powierzchnię próbki. Punktowe bombardowanie próbki, spowodowało lokalne chemiczne zmiany żywicy i jej podatność na rozpuszczalniki. Dlatego próbka następnie została wypłukana w rozpuszczalniku w płuczce ultradźwiękowej. Po tym zabiegu na powierzchnię naniesiona została warstwa niklu o grubości około 50 nm. Następnie warstwę niklu pokryto 10 nm warstwą złota. Nikiel charakteryzuje się dobrą adhezją do powierzchni metalicznych, natomiast złoto ułatwiło zlokalizowanie siatek w świetle odbitym (obserwacje z użyciem mikroskopu optycznego). Pozostała część żywicy (nie poddana wcześniej bombardowaniu wiązką elektronową) została usunięta poprzez płukanie w acetonie. Wówczas ujawnione zostały siatki widoczne na rys. 2.4.4(c) [131].

W kolejnym etapie próbka została odkształcona do wartości 5,5% długości początkowej (L_0). Następnie wykonano zdjęcia SEM miejsc gdzie były osadzone siatki (rys. 3.4.4) i za pomocą prostych wzorów (1.4.4) obliczono wartość odkształcenia w danym mikroobszarze. Odkształcenie obliczono na podstawie zmiany dystansu pomiędzy poszczególnymi punktami siatki w stosunku do próbki nie zdeformowanej, gdzie odległość między punktami była znana. Przy dużym powiększeniu (10000 razy), jakie zapewnia skaningowy mikroskop elektronowy, pozwoliło to na przeprowadzenie analizy lokalnego zachowania mechanicznego materiału.

$$\varepsilon_{11} = \frac{L_1 - L_{1,0}}{L_{1,0}}; \varepsilon_{22} = \frac{L_2 - L_{2,0}}{L_{2,0}} \quad (1.4.4)$$

$L_{1,0}, L_{2,0}$ – odległości między punktami przed odkształceniem
 L_1, L_2 – odległości między punktami obliczone po odkształceniu



Rys. 3.4.4. Zdjęcie SEM powierzchni stopu 5052 po odkształceniu plastycznym (5,5% L_0) z widocznymi punktami pomiarowymi.

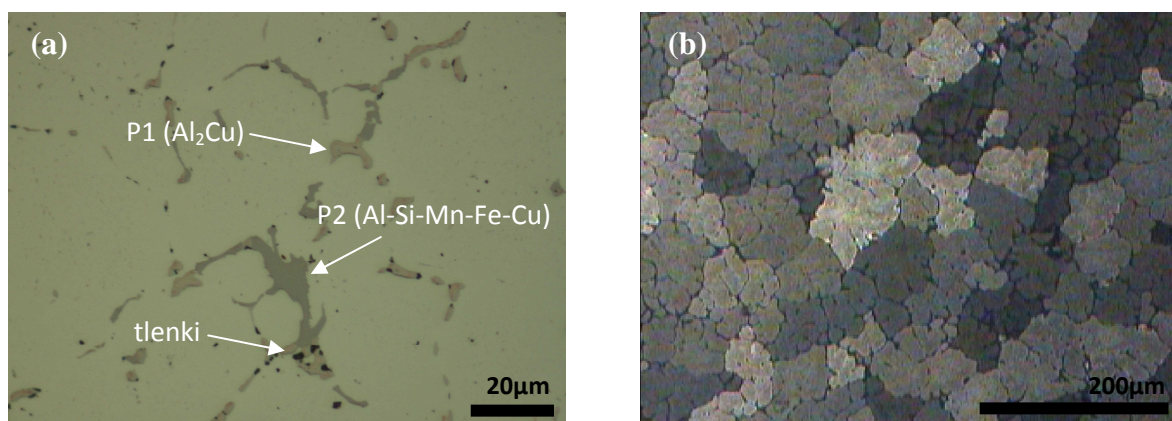
Należy zaznaczyć, że w miejscach gdzie zostały osadzone siatki nie prowadzono badań zachowania elektrochemicznego, ponieważ proces nanoszenia siatek powoduje zmianę właściwości powierzchni metalu. Prowadzenie pomiarów elektrochemicznych na zmodyfikowanej powierzchni nie miało by sensu, zwłaszcza jeśli celem jest określenie zmian w zachowaniu korozyjnym przed i po odkształceniu materiału. Zatem użyto dwóch próbek, gdzie jedna posłużyła do określenia zachowania mechanicznego w mikroobszarach, natomiast na drugiej prowadzono pomiary elektrochemiczne.

5. Mikrostruktura badanych stopów

5.1. Mikrostruktura stopu 2017 (AlCu4Mg1)

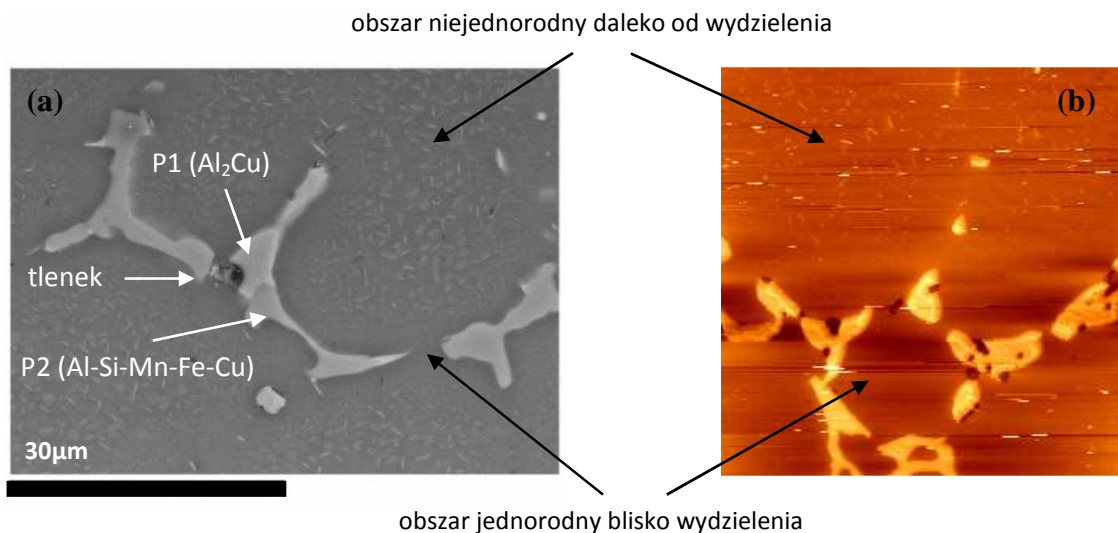
Na rys. 1.5.1(a) przedstawiono obraz optyczny wypolerowanej powierzchni stopu 2017. Ujawniono obecność faz międzymetalicznych rozmieszczonych na granicach ziaren. Wydzielenia, które można rozróżnić po kolorze oznaczono jako P1 i P2. Dalsza analiza mikrostruktury stopu pozwoliła podać skład chemiczny wydzieleni (w dalszej części niniejszego rozdziału).

Z kolei na rysunku 1.5.1(b) przedstawiono obraz optyczny w świetle spolaryzowanym powierzchni stopu po anodowym utlenianiu w 2% wodnym roztworze kwasu fluoroborowego HBF_4 . Trawienie prowadzono w temperaturze pokojowej, w czasie 100 sekund przy potencjale 20V. Katodę stanowiła siatka platynowa. Ujawnione zostały granice ziaren, dzięki czemu można obserwować poszczególne ziarna. Wielkość ziaren była zróżnicowana i zawierała się w przedziale od około $10\mu\text{m}$ do około $200\mu\text{m}$. Warstwa anodowa utworzona podczas procesu pozwoliła także obserwować w świetle spolaryzowanym różne zabarwienie poszczególnych ziaren. Widoczny kontrast w zabarwieniu ziaren wynika z ich różnej orientacji krystalograficznej.



Rys. 1.5.1. Fotografie wykonane mikroskopem optycznym powierzchni stopu 2017: (a) – powierzchnia po mechanicznym polerowaniu; (b) – powierzchnia utleniona anodowo kwasem HBF_4 (obraz w świetle spolaryzowanym, czas trawienia: 100sek, $U=20\text{V}$, $T=20^\circ\text{C}$).

Obserwacje powierzchni stopu po mechanicznym polerowaniu, przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz mikroskopu siła atomowych (AFM), potwierdziły istnienie dwóch typów dużych wydzieleni rozmieszczonych na granicach ziaren, a także drobnych wydzieleni w osnowie. Na rys. 2.5.1 pokazano rozmieszczenie dwóch rodzajów wydzieleni, które można rozróżnić po kolorze. Analiza składu chemicznego ujawnionych faz zamieszczona jest w tabeli 1.5.1 [78].



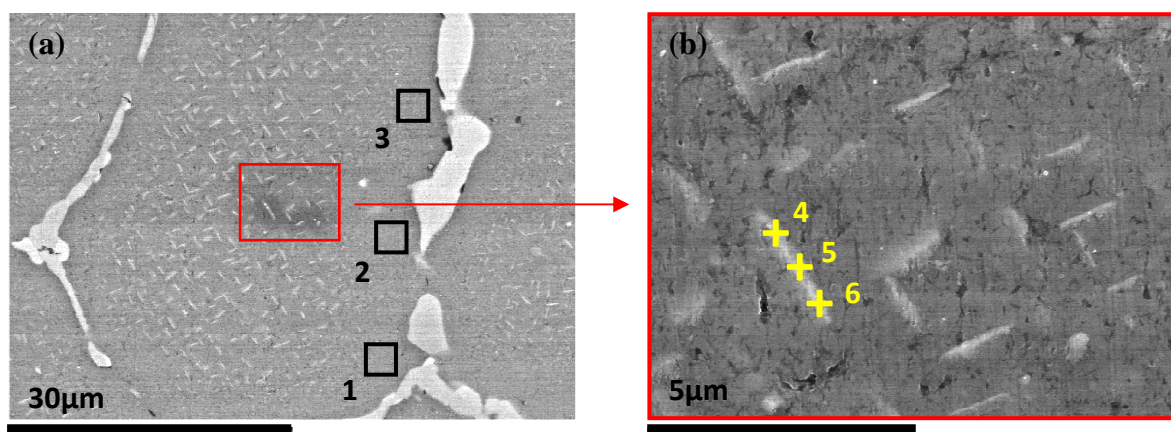
Rys. 2.5.1. Obraz SEM (a) oraz AFM (b) wypolerowanej powierzchni stopu 2017 z widocznymi dużymi wydzieleniami na granicach ziaren, drobnymi wydzieleniami w osnowie oraz wtrąceniami tlenkowymi [78].

Wydzielenia oznaczone P1 (kolor jasny) złożone są głównie z aluminium oraz z miedzi i zostały zidentyfikowane jako faza międzymetaliczna Al_2Cu . Wydzielenia oznaczone P2 (kolor ciemny) zawierały aluminium, krzem, mangan, żelazo oraz miedź i zostały zidentyfikowane jako faza Al-Si-Mn-Fe-Cu. Wyniki w tabeli 1.5.1, które uzyskano w wyniku wielokrotnych pomiarów sugerują jednorodny skład wydzieleni P1 i P2. Ponadto na granicach międzyziarnowych rozmieszczone są wtrącenia tlenkowe. Tlenki w przeciwieństwie do wydzieleni posiadają niejednorodny skład chemiczny.

Tab. 1.5.1. Analiza składu chemicznego wydzieleni (%at.)

Wydzielenia	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn
P1	64,43±0,2	35,56±0,2	-	-	-	-
P2	69,52±0,4	6,87±0,28	-	8,72±0,16	6,62±0,2	8,25±0,23

Obserwacje SEM oraz AFM ujawniły także obecność bardzo małych wydzieleni o wydłużonym kształcie (długość 1-2µm; szerokość ok. 0,3µm; rys. 3.5.1) rozmieszczonych wewnątrz ziaren (w osnowie). Analiza składu chemicznego wykazała, że osnowa zawiera mniejsze ilości miedzi oraz magnezu. Natomiast analiza składu chemicznego samych małych wydzieleni wykazała większy udział miedzi i magnezu (tab. 2.5.1). Należy zwrócić uwagę na fakt, że w pobliżu dużych wydzieleni (P1 i P2) oraz w mniejszych ziarnach, małe wydzielenia nie są widoczne [78].

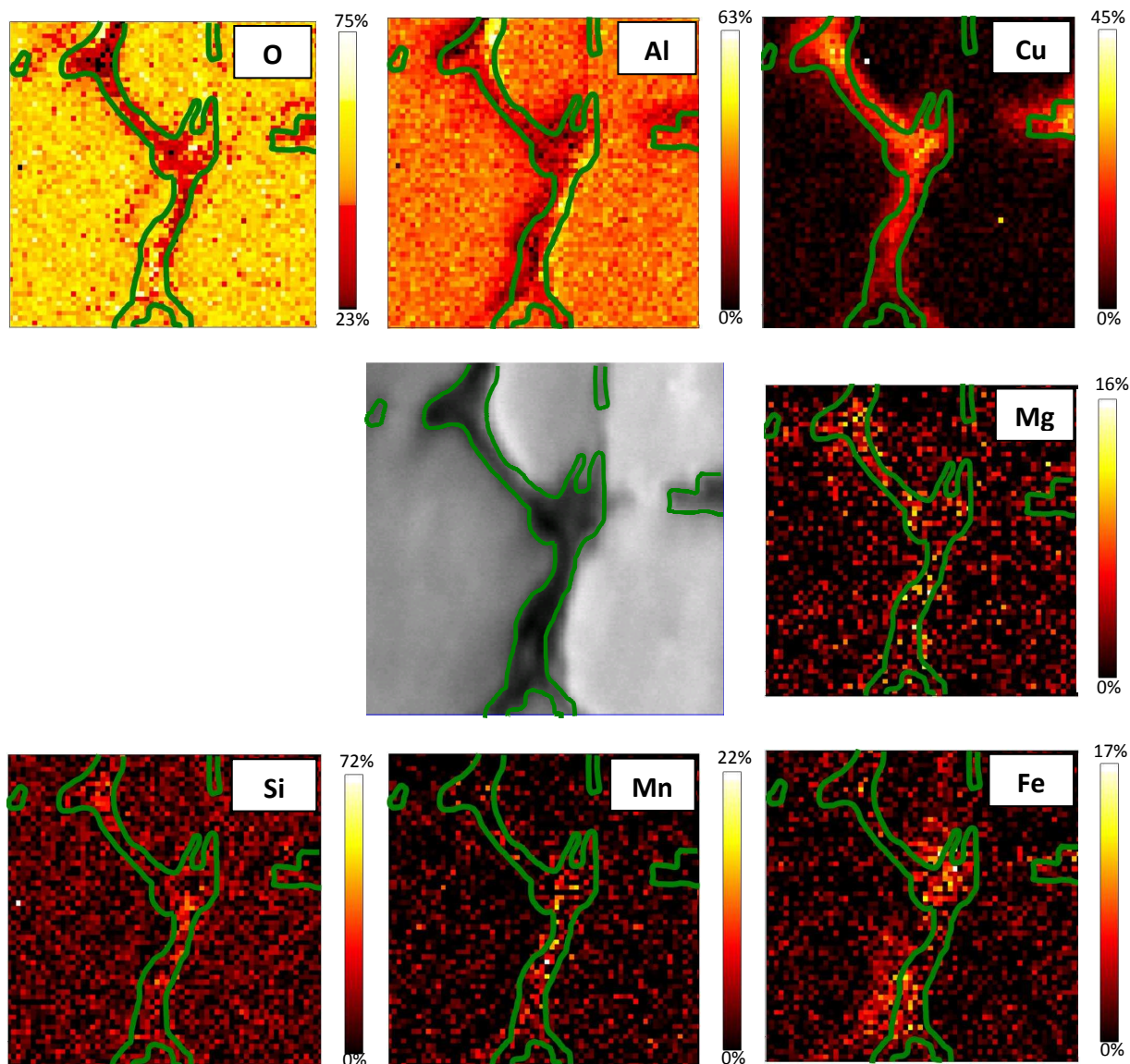


Rys. 3.5.1. Obraz SEM wypolerowanej powierzchni stopu 2017 z widocznymi dużymi wydzieleniami na granicach ziaren (a) oraz drobnymi wydzieleniami w osnowie (b) [78].

Tab. 2.5.1. Lokalna analiza chemiczna osnowy (%at.)

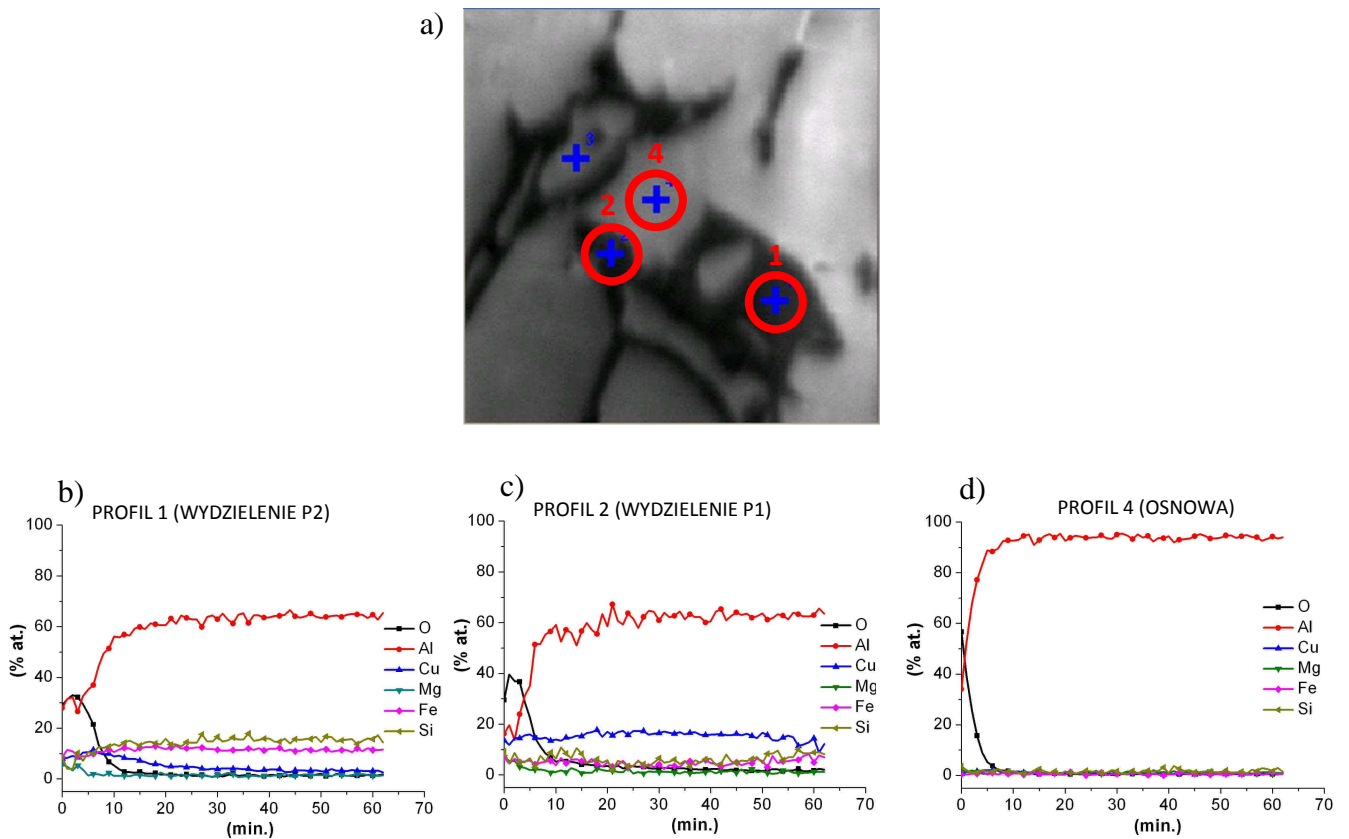
Miejsce analizy	Al	Cu	Mg
1 (granica faz)	98,22	1,26	0,53
2 (granica faz)	98,10	1,55	0,35
3 (granica faz)	98,22	1,34	0,44
4 (małe wydzielenie)	91,44	7,74	0,81
5 (małe wydzielenie)	91,66	8,06	0,28
6 (małe wydzielenie)	91,54	8,11	0,35

Za pomocą spektroskopii elektronów Augera (AES) określono rozmieszczenie tlenu, aluminium, miedzi, magnezu, krzemu, manganu i żelaza w pobliżu oraz na wydzieleniu (rys. 4.5.1). Eksperyment AES potwierdził, że miedź w największych ilościach znajduje się w wydzieleniu. Jednocześnie rozkład aluminium i tlenu jest równomierny w osnowie, natomiast ich ilość będzie naturalnie mniejsza w wydzieleniu. Ponadto miedź jest mniej lub bardziej jednolicie rozmieszczona w osnowie oraz oczywiście jest składnikiem małych wydzielań. Osnowa zawiera także małe ilości magnezu. Magnez również został znaleziony w bardzo małych ilościach w dużych wydzieleniach. Analiza AES potwierdziła także istnienie dużych wydzielań dwójakiego rodzaju o czym świadczą obecność krzemu, manganu i żelaza w części wydzielenia widocznego na rys. 4.5.1.



Rys. 4.5.1. Fotografia przedstawiająca badany mikroobszar oraz powierzchniowa analiza składu chemicznego próbki stopu 2017.

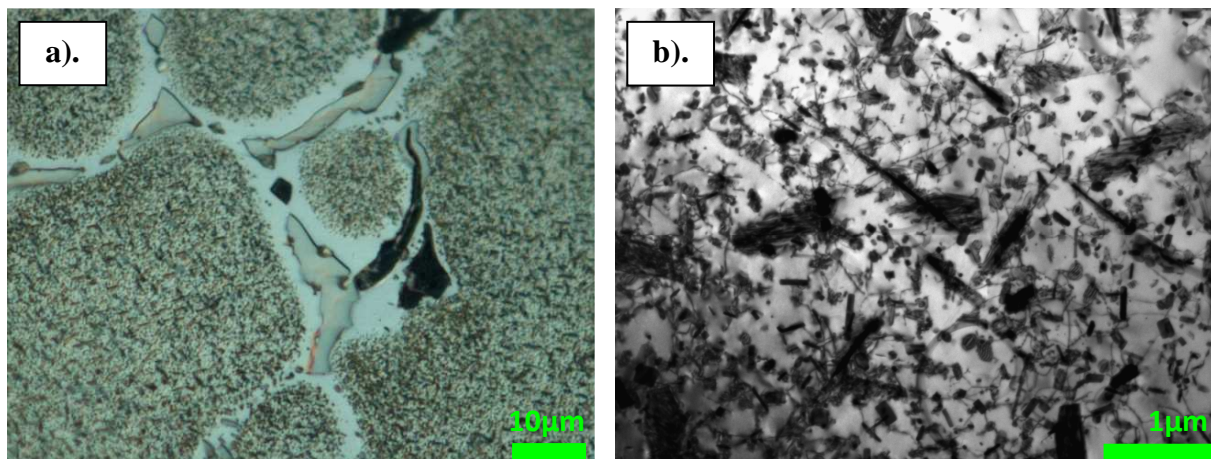
Wykonana analiza głębokościowa pozwoliła zbadać zmiany stężenia poszczególnych pierwiastków stopowych w wydzieleniach i osnowie. Rys. 5.5.1 przedstawia zmianę stężenia pierwiastków w funkcji czasu jonowego trawienia próbki dla mikroobszaru z rys. 5.5.1(a).



Rys. 5.5.1. Profile głębokościowego rozkładu pierwiastków (b-d) w mikroobszarze stopu 2017 widocznym na fotografii (a).

Dla wydzieleni (rys. 5.5.1(b), (c)) zawartość aluminium z czasem trawienia wzrasta natomiast stężenie tlenu maleje. Po 10 minutach trawienia zawartość tlenu i aluminium osiąga wartość stałą. Stężenia pozostałych pierwiastków nie ulegają znaczącym zmianom i potwierdzają istnienie dużych wydzieleni dwójakiego rodzaju. Podobne zachowanie wykazują miejsca zawierające tylko osnowę α -Al (rys. 5.5.1(d)). Jednak zmiany te są szybsze, ponieważ po 7 minutach trawienia zawartość aluminium i tlenu osiąga wartość stałą. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że na powierzchni stopu $AlCu_4Mg_1$ tworzy się warstwa tlenku Al_2O_3 , która jest łatwo i szybko usuwana poprzez trawienie jonowe.

Na rys. 6.5.1(a) widoczny jest optyczny obraz powierzchni stopu 2017 po trawieniu w kwasie fluorowym HF. W osnowie widoczne są dość regularnie rozmieszczone fazy. Dokładniejsza analiza faz występujących w osnowie została wykonana za pomocą Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego (TEM). Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury w jasnym i ciemnym polu, oraz wykonano dyfrakcje elektronowe próbki stopu 2017. Dyfrakcje elektronowe wykonywano z wybranych obszarów obejmujących wydzielenia lub osnowę dla osi pasa o niskich wskaźnikach. Ponadto określono skład chemiczny analizowanych wydzieleni oraz osnowy na podstawie punktowych mikroanaliz EDX.

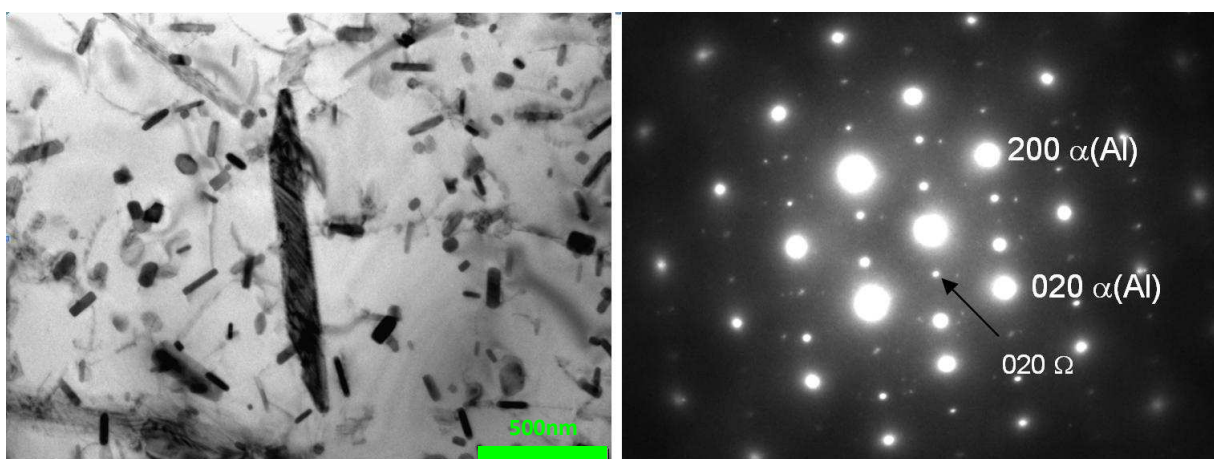


Rys. 6.5.1. Obraz optyczny powierzchni stopu 2017 po trawieniu w HF (a) oraz (b) - obraz w jasnym polu cienkiej folii uzyskanej z próbki AlCu4Mg1 (2017); oś pasa [001] α (Al).

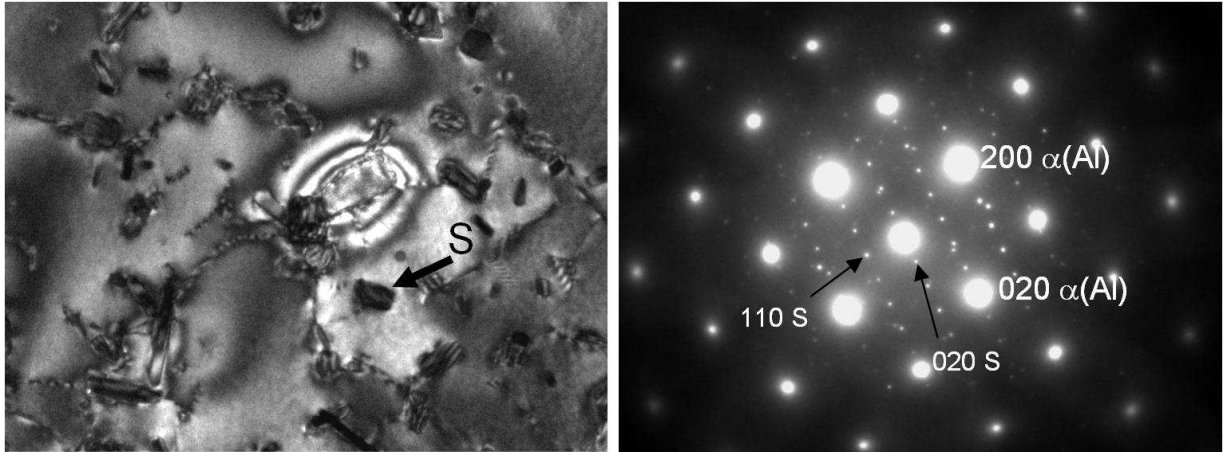
Na podstawie obserwacji w jasnym polu i dyfrakcji elektronowych, zidentyfikowano wydzielenia następujących faz w mikro-obszarach zawierających drobne wydzielienia:

- Ω (Al_2Cu) struktura rombowa Fmmm, stałe sieciowe $a=0.496\text{nm}$, $b=0.857\text{nm}$, $c=0.948\text{nm}$, występuje w postaci płytek leżących na płaszczyznach $\{111\}$ osnowy α (Al)
- Θ' (Al_2Cu) struktura tetragonalna I4/mcm, stałe sieciowe $a=0.404\text{nm}$, $b=0.580\text{nm}$, występuje w postaci płytek leżących na płaszczyznach $\{100\}$ osnowy α (Al)
- σ ($\text{Al}_5\text{Cu}_6\text{Mg}_2$) struktura regularna Pm3, stała sieciowa $a=0.831\text{nm}$, występuje w postaci sześciątów
- S (Al_2CuMg) struktura rombowa Cmcm, stałe sieciowe $a=0.400\text{nm}$, $b=0.923\text{nm}$, $c=0.714\text{nm}$, występuje w postaci listew równoległych do kierunków $\langle 100 \rangle$ osnowy α (Al) i płaszczyźnie habitus $\{210\}$ osnowy α (Al).

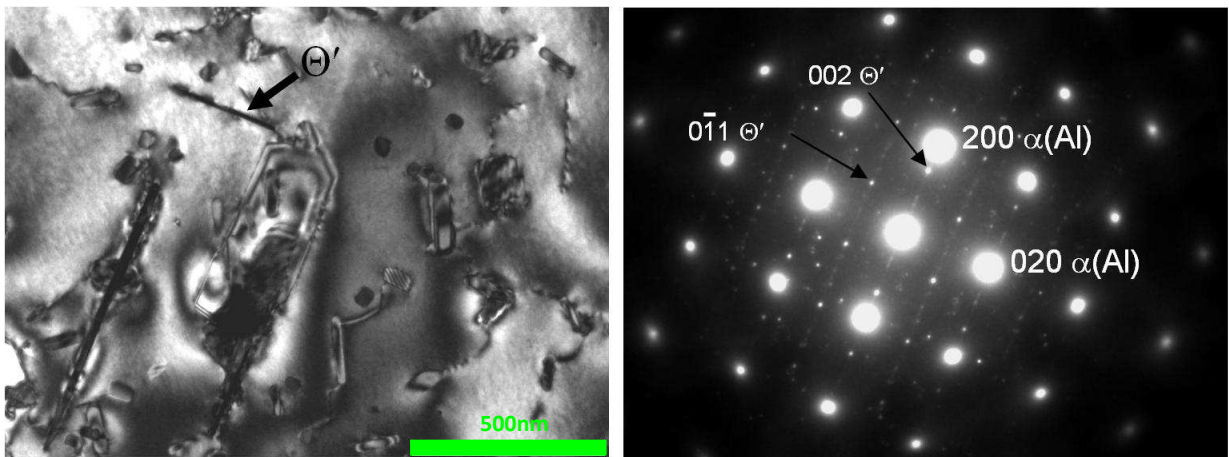
Obrazy TEM badanych faz oraz dyfrakcje elektronowe przedstawione są na rysunkach 7.5.1 do 10.5.1.



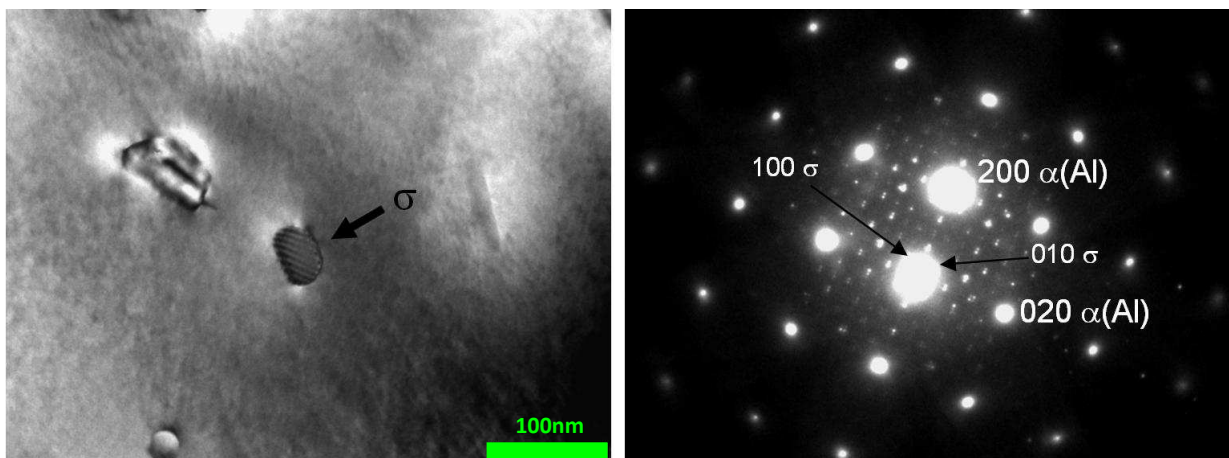
Rys. 7.5.1. Obraz w jasnym polu cienkiej folii uzyskanej z próbki stopu 2017; oś pasa [001] α (Al) oraz dyfrakcja elektronowa uzyskana z obszaru obejmującego duże wydzielenie widoczne w środkowej części obrazu (zidentyfikowano fazę Ω).



Rys. 8.5.1. Obraz w jasnym polu cienkiej folii uzyskanej z próbki stopu 2017; oś pasa [001] $\alpha(\text{Al})$ oraz dyfrakcja elektronowa uzyskana z obszaru obejmującego zaznaczone wydzielenie (zidentyfikowano fazę S).

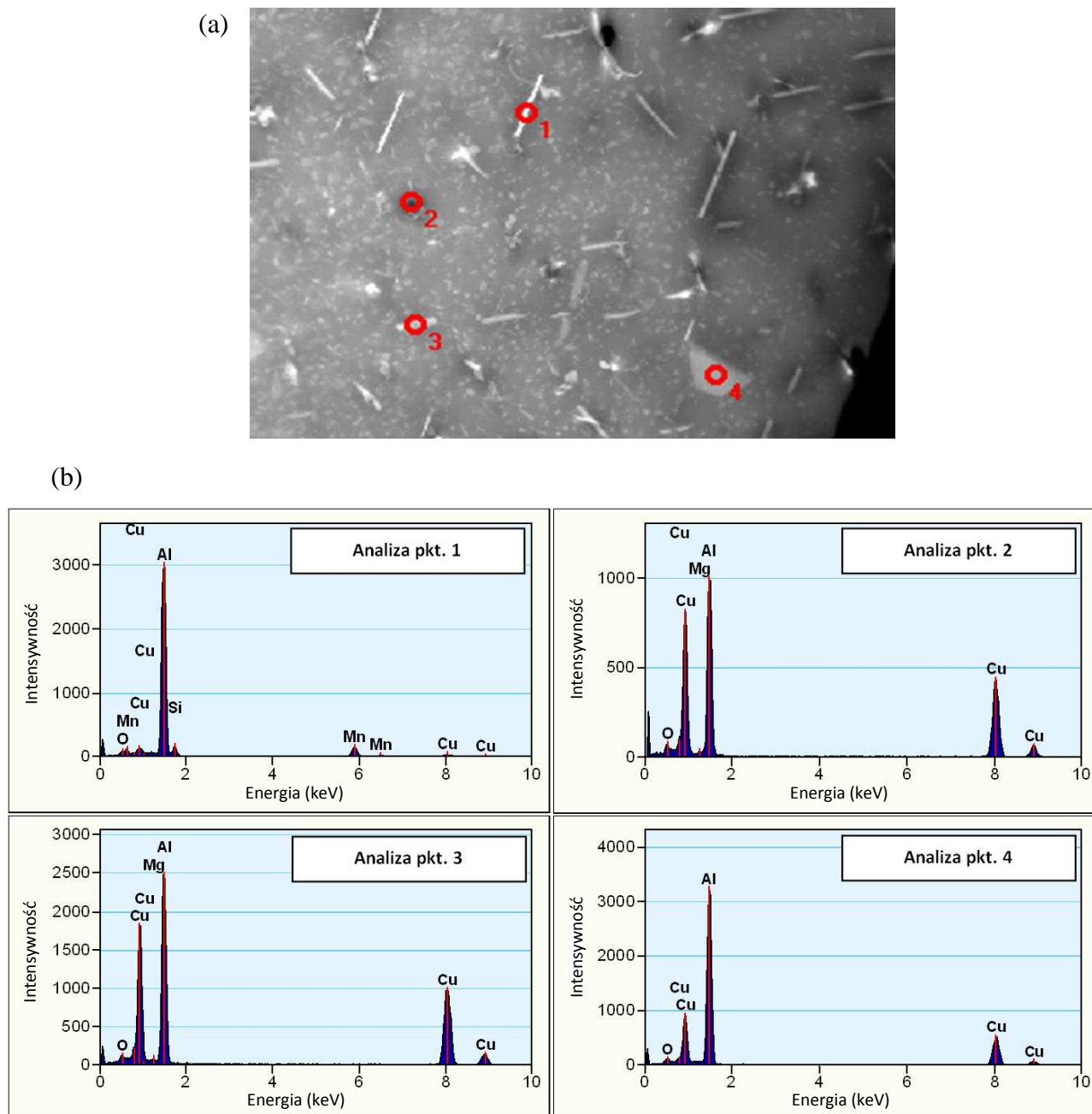


Rys. 9.5.1. Obraz w jasnym polu cienkiej folii uzyskanej z próbki stopu 2017; oś pasa [001] $\alpha(\text{Al})$ oraz dyfrakcja elektronowa uzyskana z obszaru obejmującego zaznaczone wydzielenie (zidentyfikowano fazę θ').



Rys. 10.5.1. Obraz w jasnym polu cienkiej folii uzyskanej z próbki stopu 2017; oś pasa [001] $\alpha(\text{Al})$ oraz dyfrakcja elektronowa uzyskana z obszaru obejmującego zaznaczone wydzielenie (zidentyfikowano fazę σ).

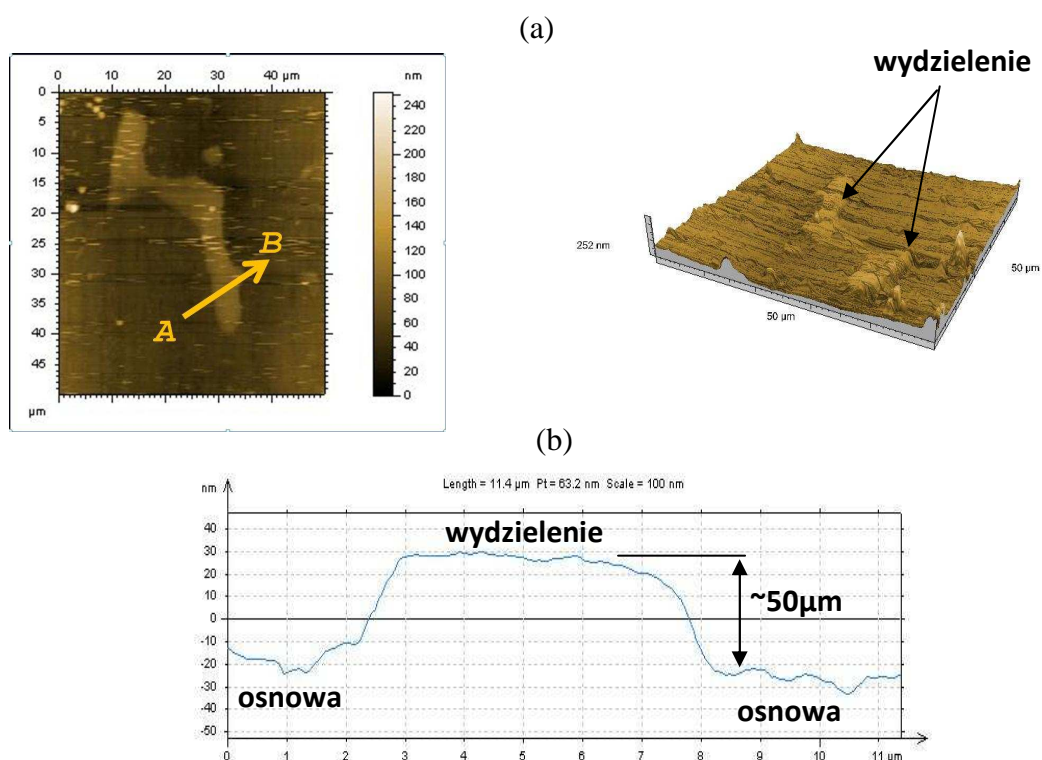
Przeprowadzono także obserwacje przy wykorzystaniu techniki STEM-HAADF (rys. 11.5.1). W tej technice kontrast zależy od liczby atomowej Z i wydzielenia zbudowane z pierwiastków cięższych są widoczne jako jasne. Na rys. 11.5.1(a) zamieszczono obraz TEM z widocznymi fazami znajdującymi się w osnowie oraz punktami gdzie wykonano analizę składu chemicznego. Rys. 11.5.1(b) przedstawia wyniki analiz dla punktów 1-4. Badania potwierdziły obecność miedzi we wszystkich fazach znajdujących się w osnowie.



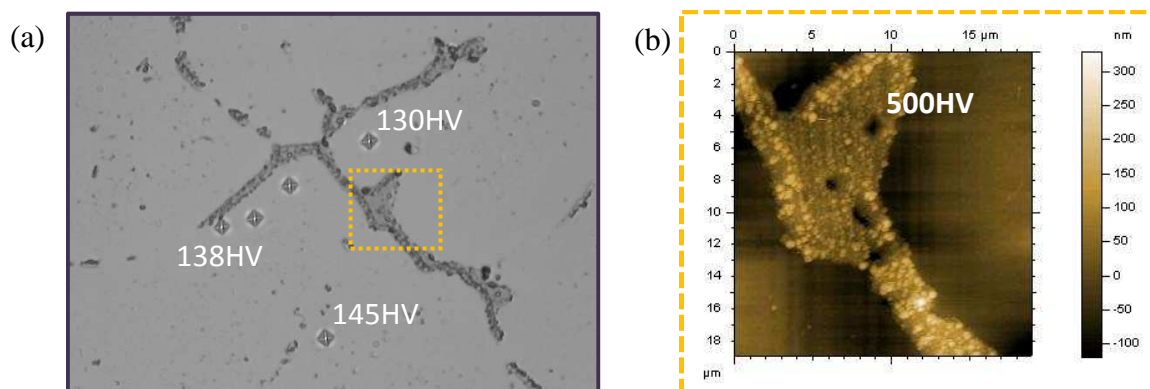
Rys. 11.5.1. Obraz STEM-HAADF folii uzyskanej z próbki stopu 2017 (a), oraz widma EDX uzyskane z zaznaczonych punktów (b).

Badania wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego i dyfrakcji elektronowej wykazały obecność wielu wydzielen, które mają istotny wpływ na własności mechaniczne stopu AlCu4Mg1, a także na jego podatność na korozję. Należy wspomnieć, że stan mikrostruktury tego stopu nie jest wynikiem żadnej obróbki cieplnej.

Badania topografii powierzchni stopu wykonane za pomocą mikroskopu sił atomowych pokazują, że wydzielena różnią się od osnowy wysokością, po przeprowadzeniu polerowania o około 50 nm (rys. 12.5.1(a) oraz (b)). Powodem tego jest różnica we właściwościach mechanicznych pomiędzy osnową a wydzieleniami. Pomiar twardości w mikroobszarach (rys. 13.5.1) potwierdził, że duże wydzielena są znacznie twardsze od osnowy (ich twardość osiąga nawet 500HV) [78].



Rys. 12.5.1. Topografia powierzchni stopu (AFM); (a) – obraz z widocznym wydzieleniem; (b) – profil badanej powierzchni.

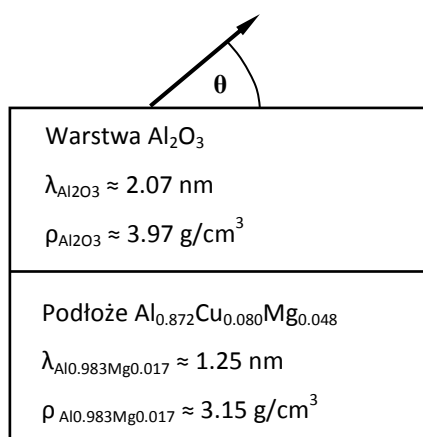


Rys. 13.5.1. Wartości twardości w mikroobszarach stopu 2017: (a) – osnowa wraz z widocznym wydzieleniem (obraz optyczny), (b) – wydzielenie (obraz wykonany mikroskopem sił atomowych).

Natomiast w osnowie wartości twardości zmieniały się w zależności od obszaru w jakim wykonywano pomiar. Osnowa blisko wydzielen (brak niejednorodności; ok. 98%at. składu to aluminium) wykazała twardość rzędu 120 – 138HV, natomiast w obszarach z występującymi niejednorodnościami (obecne drobne wydzielenia fazy Al₂Cu) twardość wynosiła 145 – 150HV. Badania AFM pozwoliły także na obserwację stanu, w jakim znajduje się granica faz osnowa/wydzielenie. Nie zaobserwowano nieciągłości (szczelin), co ma duże znaczenie w dalszych etapach badań.

5.1.1. Struktura warstwy pasywnej stopu 2017

Wyniki kątowych analiz XPS wskazują, że na powierzchni stopu 2017 utworzyła się bardzo cienka warstwa Al₂O₃. Stosunek intensywności linii spektralnych Al 2p, Cu 2p i Mg 1s pochodzących od fazy metalicznej (podłoże), przy zastosowaniu względnych przekrojów czynnych na zjawisko fotojonizacji wg. Scofielda oraz pozostałych czynników aparaturowych, pozwoliły wyznaczyć stężenie atomowe Al, Cu i Mg w podłożu bezpośrednio pod warstwą tlenku Al₂O₃: Al – 0.872, Cu – 0.080, Mg – 0.048. Rys. 1.5.1.1 przedstawia schemat warstwy tlenkowej i wartości parametrów umożliwiających obliczenie grubości warstwy pasywnej.



Rys. 1.5.1.1. Schemat warstwy pasywnej utworzonej na stopie AlCu4Mg1. λ – średnia droga swobodna elektronów w warstwie tlenku i podłożu, ρ – gęstość tlenku Al₂O₃ i stopu.

Oszacowanie grubości warstwy tlenku dokonuje się według zależności (1.5.1.1):

$$d_w = \lambda_w \cdot \sin \theta \cdot \ln\left(1 + \frac{n_p \cdot \lambda_p}{n_w \cdot \lambda_w} \cdot \frac{I_w}{I_p}\right) \quad (1.5.1.1)$$

gdzie:

d_w - grubość warstwy tlenkowej,

θ - kąt emisji fotoelektronów, mierzony względem powierzchni,

λ_w - średnia droga swobodna elektronów (emitowanych z poziomego Al 2p) w warstwie tlenku,

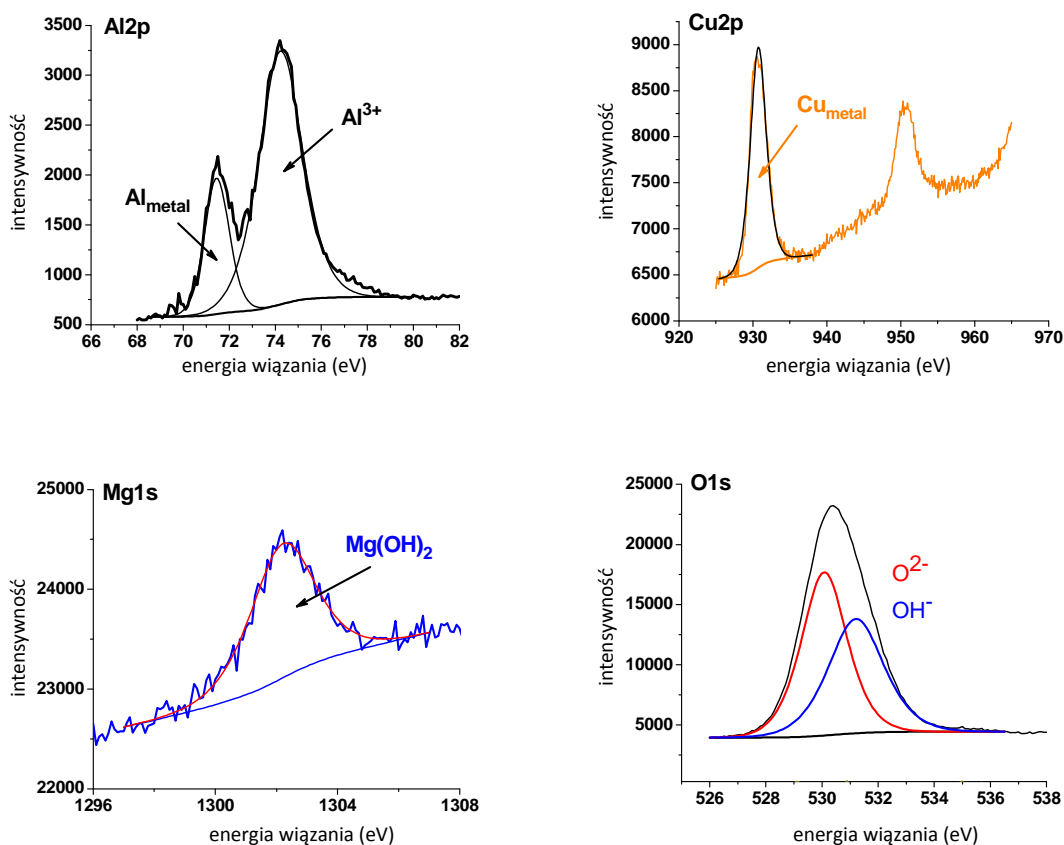
λ_p - średnia droga swobodna elektronów (emitowanych z poziomego Al 2p) w podłożu (AlMg),

n_w - stężenie atomowe Al w warstwie tlenku ($n_w = 0.4$),

n_p - stężenie atomowe Al w podłożu ($n_p = 0.872$).

Grubość tlenkowej warstwy pasywnej, została wyznaczona na podstawie intensywności linii Al 2p, przy kącie padania promieni rentgenowskich na próbkę $\theta = 90^\circ$, i wynosiła 3,4 nm.

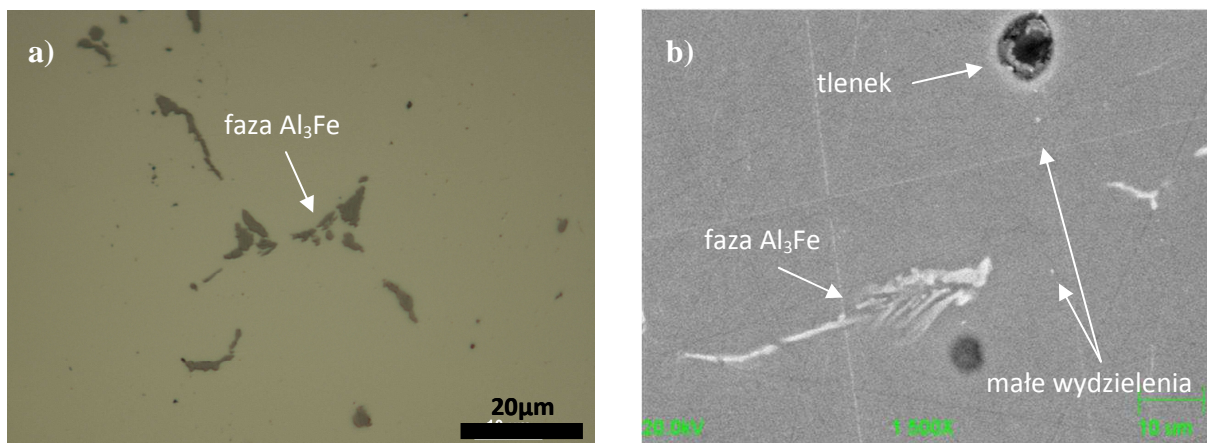
Głównym składnikiem strukturalnym warstwy tlenkowej są związki glinu na trzecim stopniu utlenienia. W paśmie Al2p, rys. 2.5.1.1 widoczny jest duży pik o energii wiązania 74,29eV, który odpowiada takim związkom jak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub AlOOH . Obecność tlenku glinu i hydroksytlenku glinu, potwierdzają piki obecne w paśmie O1s o energii wiązania 530,34eV i 531,17eV odpowiadające jonom O^{2-} i OH^- . Pik o energii wiązania 1302,34eV zarejestrowany w paśmie Mg1s jest związany z wodorotlenkiem magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. W paśmie Cu 2p zarejestrowano pik odpowiadający metalicznej formie miedzi.



Rys. 2.5.1.1. Widma XPS zarejestrowane w pasmach Al2p, Cu2p, Mg1s i O1s na polerowanej powierzchni stopu AlCu4Mg1.

5.2. Mikrostruktura stopu 5052 (AlMg2)

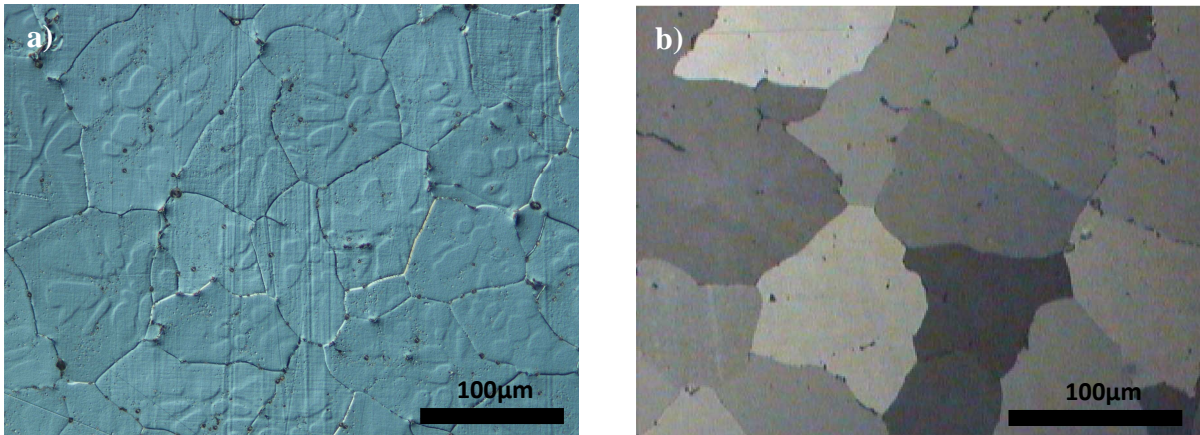
Obserwacje prowadzone za pomocą mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wypolerowanej powierzchni stopu 5052 (AlMg2) ujawniły obecność wydzieleni typu Al_3Fe rozmieszczonych na granicach ziaren (rys. 1.5.2(a) oraz (b)) zawierających aluminium (od ok. 80% at. do 95% at.) oraz żelazo (do ok. 18% at.).



Rys. 1.5.2. Obraz optyczny - (a) oraz obraz SEM – (b) wypolerowanej powierzchni stopu 5052 z widocznymi dużymi wydzieleniami na granicach ziaren, drobnymi wydzieleniami w osnowie oraz wtrąceniami tlenkowymi.

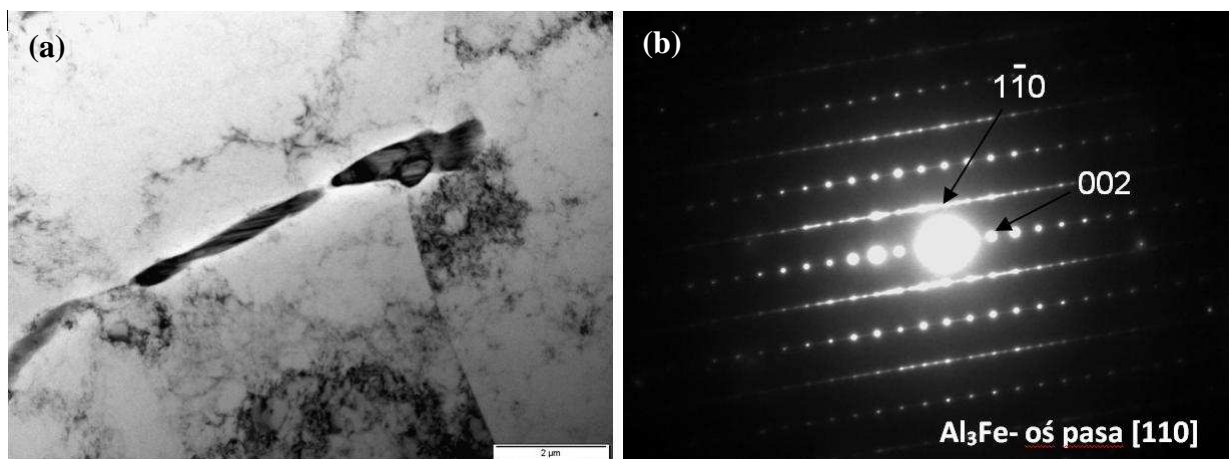
Obok wydzieleni Al_3Fe , w mikrostrukturze znajdują się także wtrącenia tlenkowe, złożone głównie z aluminium (ok. 29% - 95% at.) i tlenu (ok. 3% - 70% at.) oraz dodatków magnezu (ok. 0,9% - 3% at.), krzemu (do ok. 13% at.) i żelaza (do ok. 4% at.). Osnowa zawiera głównie aluminium (95% - 98% at.) i magnez (1,8% - 2,25% at.) oraz nieznaczące ilości tlenu (ok. 2,5% at.). Na fotografiach widoczne są też bardzo małe wydzielenia, nieregularnie rozmieszczone w osnowie [81, 132].

Na rys. 2.5.2(a) przedstawiono fotografię wypolerowanej powierzchni stopu 5052 po trawieniu kwasem fluorowym HF o stężeniu 2% (rys. 2.5.2(a)). Czas trawienia, które prowadzono w temperaturze pokojowej wynosił około 10 minut. Z kolei na rysunku 2.5.2(b) przedstawiono obraz optyczny w świetle spolaryzowanym powierzchni stopu po anodowym utlenianiu w 2% wodnym roztworze kwasu fluoroborowego HBF_4 . Analogicznie jak dla próbki stopu 2017 proces prowadzono w temperaturze pokojowej, czas trawienia wynosił 100 sekund, napięcie podczas elektrolizy wynosiło 20V. Tu również ujawnione zostały granice ziaren, dzięki czemu można obserwować poszczególne ziarna. Wielkość ziaren była zróżnicowana i zawierała się w przedziale od około $40\mu\text{m}$ do około $200\mu\text{m}$. Warstwa anodowa utworzona podczas procesu pozwoliła obserwować w świetle spolaryzowanym różne zabarwienie poszczególnych ziaren wynikające z ich różnej orientacji krystalograficznej.

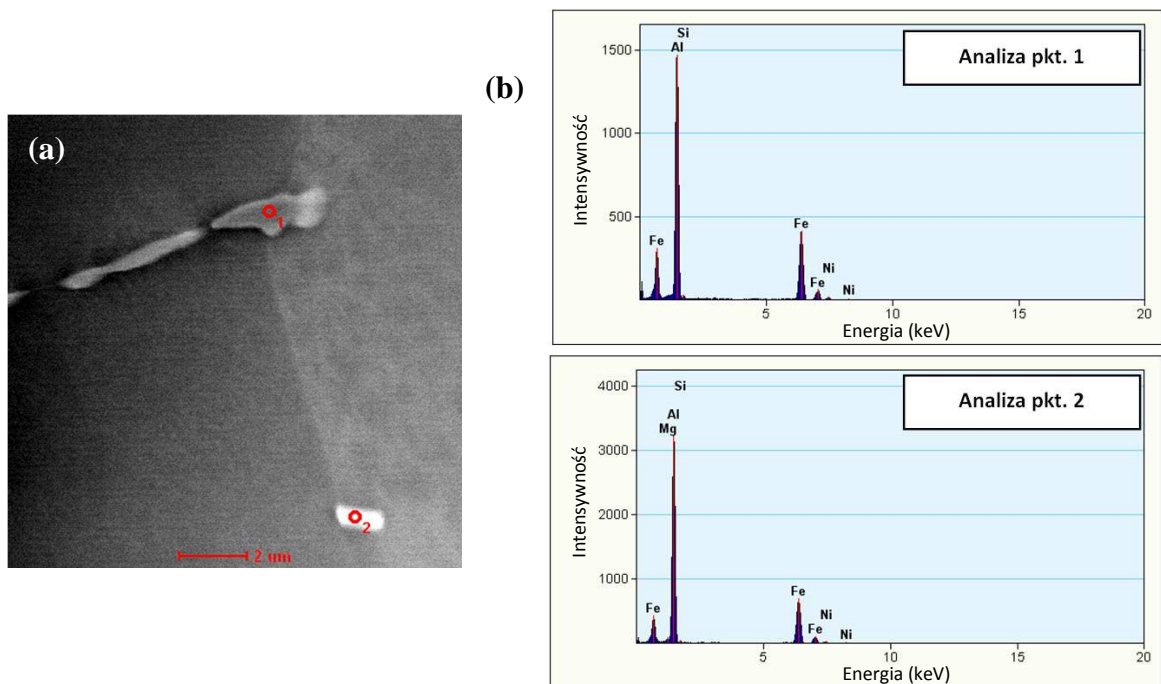


Rys. 2.5.2. Fotografie wykonane mikroskopem optycznym powierzchni stopu 5052:
 (a) – powierzchnia trawiona kwasem HF (czas trawienia około 10min, obraz w kontraście Namarskiego; widoczne dendryty); (b) – powierzchnia utleniona anodowo kwasem HBF_4 (obraz w świetle spolaryzowanym).

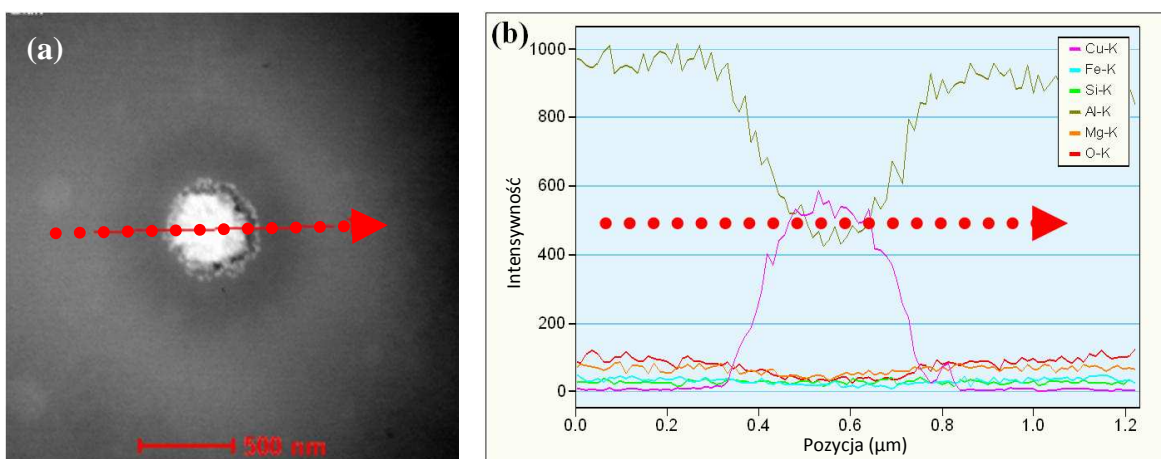
Za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego przeprowadzono obserwacje mikrostruktury w jasnym i ciemnym polu (rys. 3.5.2(a)) oraz wykonano dyfrakcje elektronowe (rys. 3.5.2(b)) dla badanej próbki stopu 5052. Ponadto określono skład chemiczny analizowanych wydzieleni oraz osnowy na podstawie punktowych mikroanaliz EDX (rys. 4.5.2). Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono głównie obecność fazy Al_3Fe . Potwierdzono także występowanie drobnych wydzieleni wzbogaconych w Cu o stosunkowo niewielkich rozmiarach (poniżej 500nm) nieregularnie rozmieszczonych w osnowie (rys. 5.5.2).



Rys. 3.5.2. Obraz w jasnym polu cienkiej folii uzyskanej z próbki (a), oraz dyfrakcja elektronowa (b) - uzyskana z wydzielenia fazy Al_3Fe znajdującego się na granicy ziaren roztworu stałego aluminium [132].

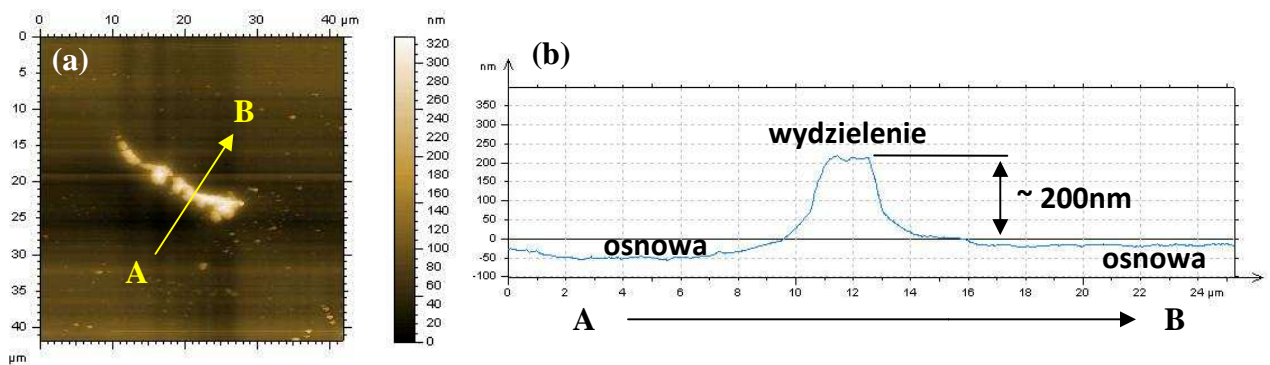


Rys. 4.5.2. Obraz STEM-HAADF folii uzyskanej z próbki (a), oraz widma EDX (b) - uzyskane z zaznaczonych punktów (zidentyfikowano fazę Al_3Fe).



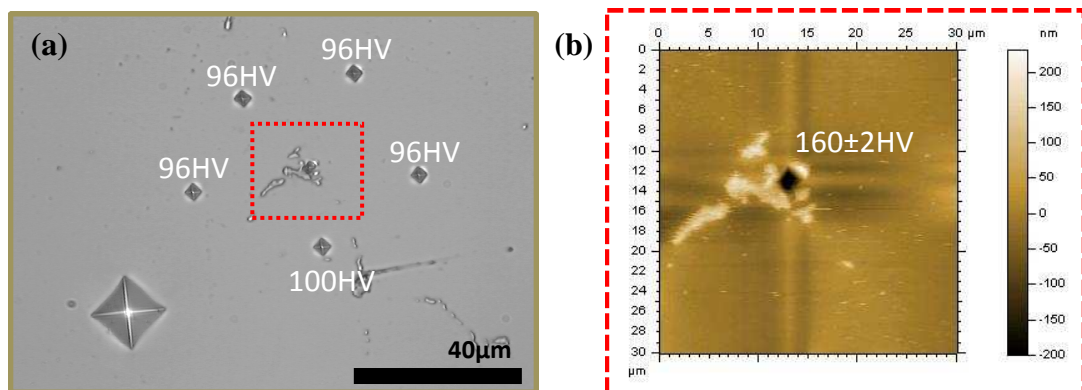
Rys. 5.5.2. Obraz STEM-HAADF (a), oraz rozkład pierwiastków wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie (b) – gdzie ujawniono obecność małego wydzielenia wzbogaconego w Cu.

Obecność małych wydzielań potwierdziły także obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu sił atomowych (rys. 6.5.2). AFM pozwolił także otrzymać obraz topografii powierzchni materiału (profil), co pokazano na rys. 6.5.2(b). Z uzyskanego profilu widać, że różnica wysokości między osnową a wydzieleniem wynosi około 200 nm. Należy zwrócić uwagę, że nie obserwowano nieciągłości na granicy faz osnowa/wydzielenie po mechanicznym polerowaniu powierzchni próbki.



Rys. 6.5.2. Obraz AFM (a), oraz profil (b) mikroobszaru z obecnym tam wydzieleniem Al_3Fe .

Badania twardości w mikroobszarach ujawniły różnice w lokalnych własnościach mechanicznych materiału (rys. 7.5.2). Na rys. 7.5.2(a) widoczne są wyniki pomiarów dla czystej osnowy, natomiast na rys. 7.5.2(b) widoczny jest obraz uzyskany za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) z widocznym wydzieleniem oraz miejscem prowadzenia badania mikrotwardości. Pomiary potwierdziły, że wydzielenia są twardszą fazą [132].



Rys. 7.5.2. Twardość w mikroobszarach stopu 5052: (a) – osnowa wraz z widocznym wydzieleniem Al_3Fe (obraz optyczny), (b) – wydzielenie (obraz wykonany mikroskopem sił atomowych).

5.2.1. Struktura warstwy pasywnej stopu 5052

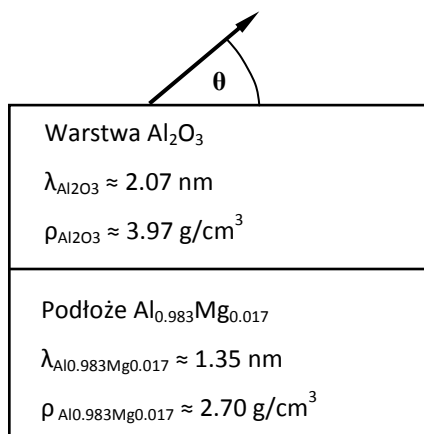
Wyniki kątowych analiz Rentgenowskiej Spektroskopii Fotoelektronów (XPS) wskazują, że na powierzchni stopu 5052 utworzyła się bardzo cienka warstwa Al_2O_3 . Stosunek intensywności linii spektralnych Al 2p i Mg 1s pochodzących od fazy metalicznej (podłoże), przy zastosowaniu względnych przekrojów czynnych na zjawisko fotojonizacji wg. Scofielda oraz pozostałych czynników aparaturowych, pozwoliły wyznaczyć stężenie atomowe Al i Mg w podłożu bezpośrednio pod warstwą tlenku glinu Al_2O_3 : Al–0.983, Mg–0.017. Oszacowanie grubości warstwy tlenku można dokonać wykorzystując intensywności linii spektralnych tego samego pierwiastka (Al 2p w tym przypadku)

pochodzące od podłoża I_p oraz od warstwy tlenku I_w , stosując zależność podaną w punkcie 5.1.1, gdzie:

n_w - stężenie atomowe Al w warstwie tlenku ($n_w = 0.4$),

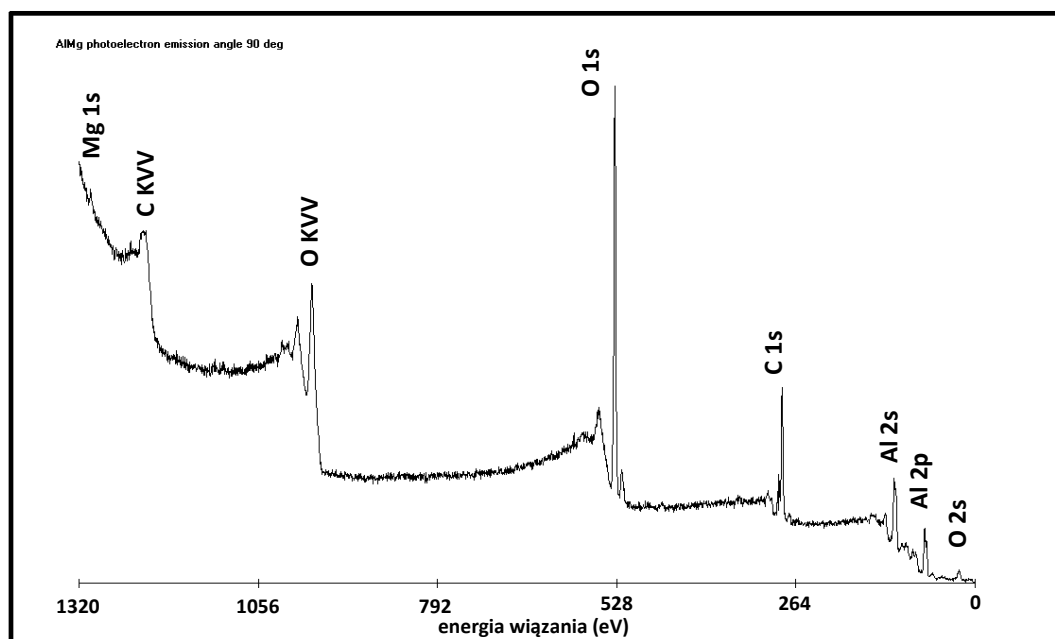
n_p - stężenie atomowe Al w podłożu ($n_p = 0.983$).

Rys. 1.5.2.1 przedstawia schemat warstwy tlenkowej utworzonej na stopie AlMg2 i wartości parametrów użyte do obliczenia grubości warstwy pasywnej.

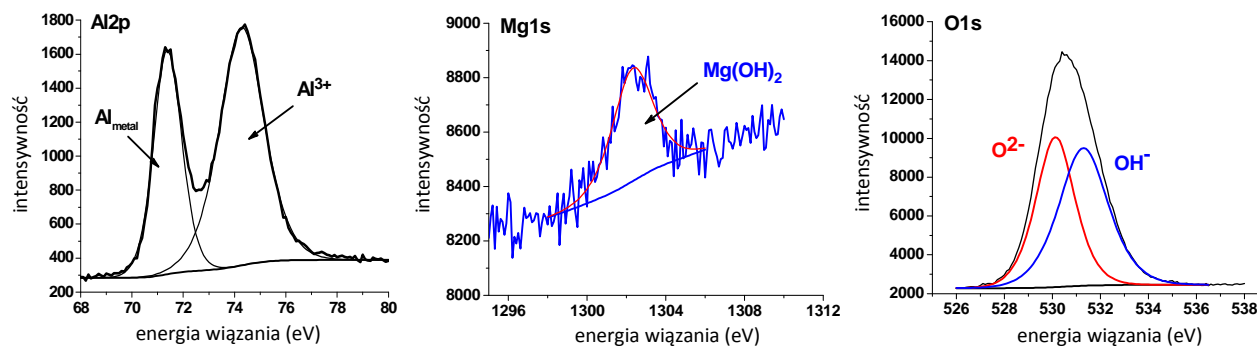


Rys. 1.5.2.1. Schemat warstwy pasywnej utworzonej na stopie AlMg2. λ – średnia droga swobodna elektronów w warstwie tlenki i podłożu, ρ – gęstość tlenku Al_2O_3 i stopu (podłoża).

Grubość warstwy pasywnej zbudowanej z głównie z tlenku glinu Al_2O_3 została wyznaczona na podstawie intensywności linii Al 2p przy kącie padania promieni rentgenowskich $\theta = 90^\circ$ i wynosiła 2.7 nm. Rys. 2.5.2.1 przedstawia przeglądowe widmo XPS zarejestrowane na powierzchni stopu AlMg2, z którego widać, że warstwa pasywna oprócz glinu i tlenu zawierała również niewielkie ilości magnezu. Rys. 3.5.2.1 przedstawia rozkład widma XPS w poszczególnych pasmach.



Rys. 2.5.2.1. Przeglądowe widmo XPS otrzymane dla stopu AlMg2 dla powierzchni wypolerowanej mechanicznie.



Rys. 3.5.2.1. Rozkład widm XPS w pasmach Al2p, Mg1s, O1s zarejestrowanych na polerowanej powierzchni stopu AlMg2.

W paśmie Al2p są dwa piki o energii wiązania 71,3eV i 74,3eV. Pierwszy jest przypisany metalicznej formie, natomiast drugi jest związany ze związkami glinu na III stopniu utlenienia, takimi jak Al_2O_3 lub AlOOH . W paśmie Mg1s pik o energii wiązania 1302,4eV odpowiada wodorotlenkowi magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. W paśmie tlenu występują dwa piki odpowiadające tlenkom i wodorotlenkom. Intensywny pik pochodzący od metalicznej formy Al_{metal} potwierdza to, że warstwa pasywna zbudowana z tlenku glinu i wodorotlenków glinu i magnezu jest cienka.

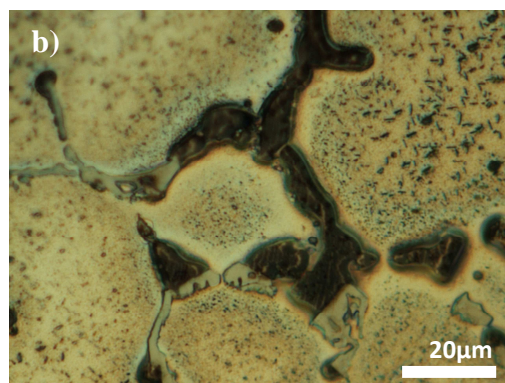
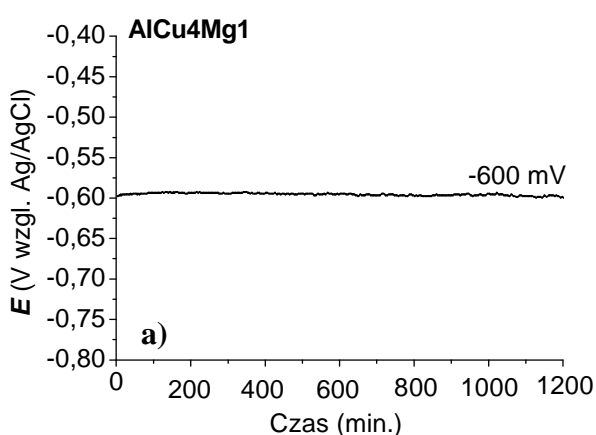
6. Zachowanie elektrochemiczne stopów przed odkształceniem plastycznym

Elektrochemiczne zachowanie się wypolerowanych próbek stopów aluminium 2017 i 5052 było badane w wodnych roztworach chlorku sodu (NaCl) i siarczanu(VI) sodu (Na₂SO₄) o stężeniach 0,1M/dm³. Pomiary były prowadzone w temperaturze pokojowej przy użyciu potencjostatu typu AUTOLAB PGSTAT 302N z modulem do pomiarów małych wartości prądu (rzędu pA). Zarówno dla pomiarów globalnych jak i lokalnych przeciwelektrodą była platyna, natomiast elektrodą referencyjną elektroda Ag/AgCl (3M roztwór KCl). Wyjątek stanowią pomiary z użyciem mikroelektrod W/WO₃, gdzie elektrodą odniesienia była elektroda kalomelowa. W przypadku pomiarów voltamperometrycznych próbkę polaryzowano z szybkością 16,6mV/s oraz 1mV/s. Potencjał początkowy wynosił zazwyczaj -1,5V wzgl. Ag/AgCl.

6.1. Globalne zachowanie elektrochemiczne stopu 2017

6.1.1. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 2017 w wodnym roztworze chlorku sodu

Na rys. 1.6.1.1(a) przedstawiono wynik pomiaru globalnego potencjału korozyjnego próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M NaCl w czasie 20 godzin. Potencjał wykazuje stabilną, nie zmienną w czasie wartość około -600mV względem elektrody Ag/AgCl. Na rysunku 1.6.1.1(b) przedstawiono obraz optyczny powierzchni stopu po dwudziestogodzinnej ekspozycji w elektrolicie. Obserwować można zmianę koloru wydzieleni typu P1 (Al₂Cu) oraz drobnych wydzieleni (także wzbogaconych w miedź) z jasnego na ciemny, co wskazywałoby na ich utlenienie. Wydzielenia P2 nie zmieniły barwy.

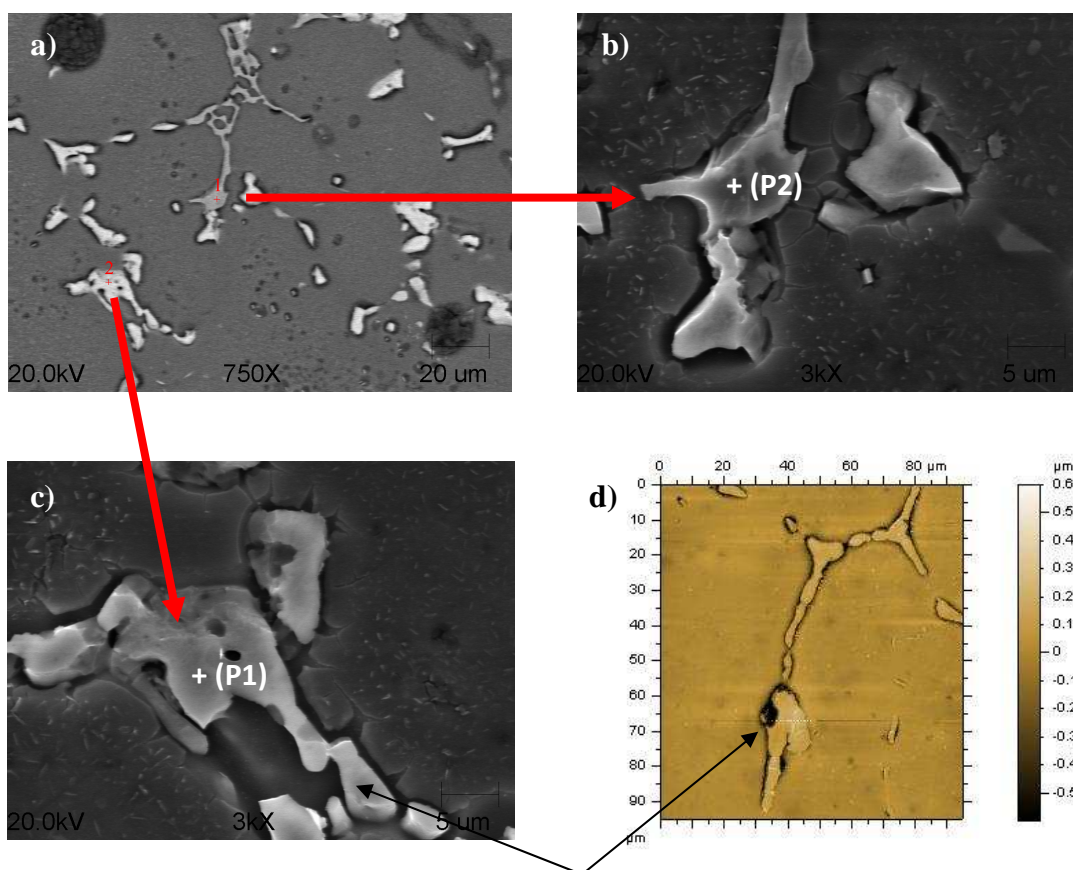


Rys. 1.6.1.1. (a) - globalny pomiar potencjału korozyjnego dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M NaCl w czasie 20 godzin; (b) – obraz optyczny powierzchni stopu po 20h ekspozycji w elektrolicie.

Na rysunku 2.6.1.1 przedstawiono wyniki analizy z użyciem SEM/EDX oraz AFM stanu powierzchni stopu 2017 po pomiarze potencjału korozyjnego w czasie 20 godzin. Obserwacje wykazały różne zachowanie elektrochemiczne mikroobszarów w środowisku 0,1M NaCl. W pierwszej kolejności widać, że w przypadku wydzieliń typu P1 (Al_2Cu) nastąpiło ich selektywne rozpuszczanie. Porównanie składu chemicznego wydzieliń przed i po ekspozycji wskazuje na znaczny ubytek glinu (z około 65%at. przed zanurzeniem do około 18% at. po ekspozycji) podczas gdy ilość miedzi nie uległa znacznej zmianie. Należy zwrócić uwagę na znaczny wzrost stężenia tlenu (z pomijalnie małych wartości przed zanurzeniem do około 47% at. po ekspozycji). Wskazuje to na silne utlenienie wydzieliń P1 z prawdopodobnym utworzeniem na powierzchni tlenku miedzi(II).

W przypadku wydzieliń typu P2 (Al-Si-Mn-Fe-Cu) również obserwować można ich utlenienie jednak w znacznie mniejszym stopniu w stosunku do wydzieliń P1. Wyniki analizy lokalnego składu chemicznego zamieszczono w tabeli 1.6.1.1.

Ponadto wykonano badania topografii powierzchni z użyciem AFM (rys. 2.6.1.1(d)). Analiza potwierdziła znaczne ubytki osnowy, a także wydzieliń na granicy faz osnowa/wydzielenie.



widoczne ubytki osnowy oraz wydzielenia na granicy faz

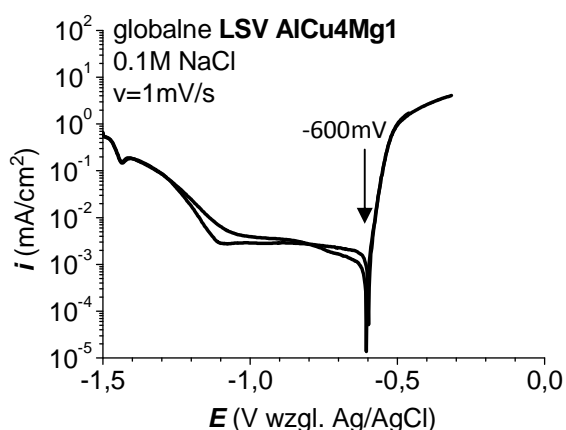
Rys. 2.6.1.1. Obrazy SEM (a,b,c) wraz z zaznaczonymi miejscami analizy EDX po ekspozycji próbki stopu 2017 w 0,1M NaCl (20 godzin), oraz (d) - obraz AFM z widocznymi szczelinami na granicy faz osnowa/wydzielenie.

Tab. 1.6.1.1. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach stopu 2017 po ekspozycji w 0,1M NaCl

Analiza	O	Al	Cu	Si	Mn	Fe
P1 (po OCP)	47,5	18,7	31,5	0,9	0,05	0,13
P1*	-	ok. 65	ok. 35	-	-	-
P2 (po OCP)	7,5	67,7	4,4	7,5	6,2	6,5
P2*	-	ok. 70	6,9	8,7	8,25	6,6

* analiza dotyczy mikroobszarów dla próbki po polerowaniu

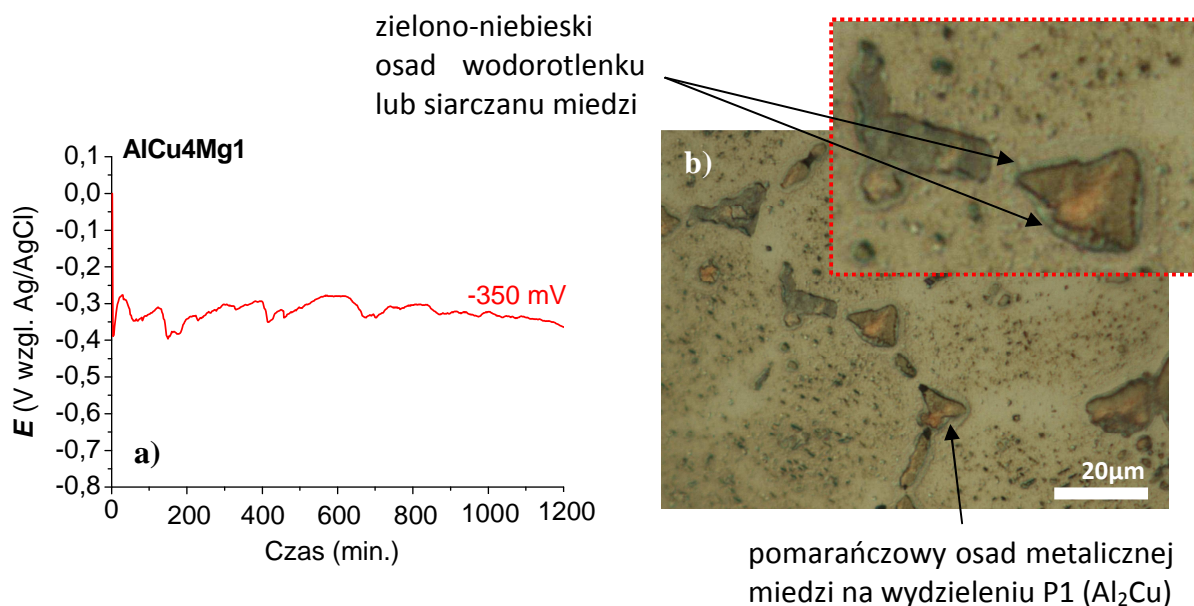
W kolejnym etapie próbkę polaryzowano w kierunku anodowym z szybkością 1mV/s otrzymując w ten sposób krzywą polaryzacji LSV (rys. 3.6.1.1). Niski kąt nachylenia krzywej w zakresie potencjałów od -1,5V do -1V wzgl. Ag/AgCl, a następnie wyraźne plateau po stronie katodowej świadczy o blokowaniu powierzchni przez warstewkę pasywną Al_2O_3 (co potwierdza wykres Pourbaix; patrz rys. 1.2.1), oraz przez produkty reakcji katodowej (redukcja tlenu). Natomiast duży kąt nachylenia krzywej anodowej (gwałtowny przyrost gęstości prądu) - zatem aktywne roztwarzanie stopu w potencjałach już nieznacznie powyżej potencjału korozyjnego, wskazuje na silną podatność tego materiału na korozję wżerową w środowisku 0,1M NaCl. Wartość potencjału bezprądowego wyniosła -600 mV, co jest wartością odpowiadającą wartości zmierzonego potencjału korozyjnego (rys. 1.6.1.1(a)).

**Rys. 3.6.1.1.** Globalna krzywa polaryzacji dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M NaCl.

6.1.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 2017 w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu

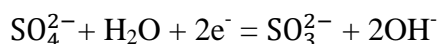
Na rys. 1.6.1.2(a) przedstawiono wynik pomiaru globalnego potencjału korozyjnego próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M Na_2SO_4 w czasie 20 godzin. W trakcie pomiaru wartość potencjału oscylowała wokół wartości -350 mV wzgl. Ag/AgCl. Jak wiadomo miedź jest podatna na silnie utleniające jony siarczanowe SO_4^{2-} , stąd oscylacje potencjału wywołane będą reakcjami utleniania i redukcji miedzi. Obserwacje za pomocą mikroskopu optycznego (rys. 1.6.1.2(b)) wykazały zmiany na powierzchni stopu. Na wydzieleniach P1 pojawiła się pomarańczowa warstewka prawdopodobnie metalicznej miedzi. Natomiast wokół wydzielen, na granicy faz osnowa/wydzielenie obserwować można zielono-niebieski osad

prawdopodobnie wodorotlenku lub siarczanu miedzi. Aby to potwierdzić niezbędne będą dalsze badania XPS, SEM.

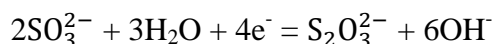


Rys. 1.6.1.2. (a) - globalny pomiar potencjału korozyjnego dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M Na₂SO₄ w czasie 20 godzin; (b) – obraz optyczny powierzchni stopu po 20 godzin ekspozycji w elektrolicie.

Analogicznie do środowiska chlorkowego także w roztworze 0,1M Na₂SO₄ wykonano krzywą polaryzacji w kierunku anodowym z szybkością narastania potencjału 1mV/s. Kształt krzywej wyraźnie wskazuje na całkowicie inne zachowanie stopu 2017 w środowisku siarczanowym. W obszarze katodowym jony siarczanowe SO₄²⁻ ulegają redukcji do jonów SO₃²⁻ zgodnie z reakcją:



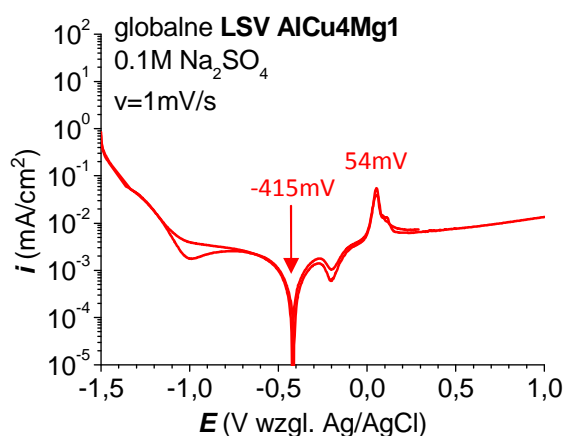
W obszarze anodowym wyraźne są dwa piki przy potencjałach około -300 mV wzgl. Ag/AgCl i 54 mV wzgl. Ag/AgCl. Pierwszy pik będzie związany najprawdopodobniej z reakcją:



Natomiast drugi pik anodowego roztwarzania będzie związany z reakcją tworzenia się tlenku miedzi(I) zgodnie z reakcją:



Powyżej piku utleniania miedzi powierzchnia stopu pozostaje w pewnym stopniu pasywna. Niewielki wzrost prądu świadczy prawdopodobnie o selektywnym rozpuszczaniu się miedzi i reakcjach z tym związanych. Glin w obecności jonów siarczanowych pozostaje w stanie pasywnym. Materiał w tym środowisku nie wykazuje podatności na korozję wżerową.



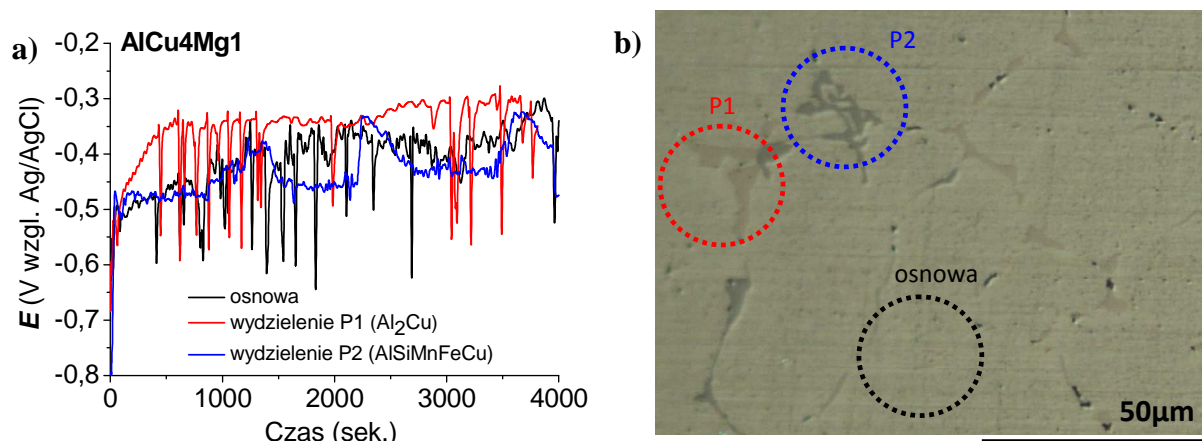
Rys. 2.6.1.2. Globalna krzywa polaryzacji dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M Na₂SO₄.

Aby dokładnie potwierdzić zachowanie elektrochemiczne stopu 2017 w środowisku 0,1M Na₂SO₄ niezbędne będą dodatkowe badania i analiza powierzchni pod kątem składu chemicznego.

6.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 2017 w mikroskali

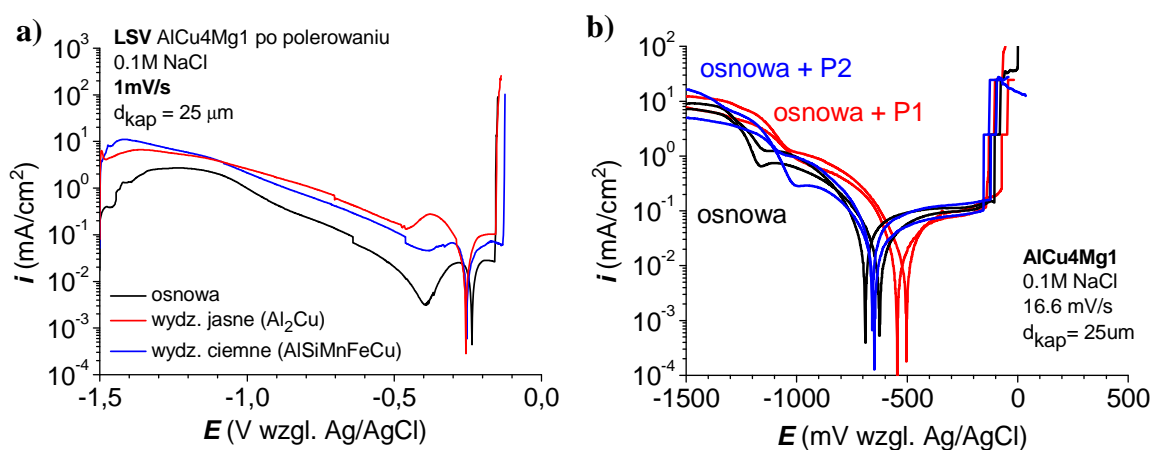
6.2.1. Korozja stopu 2017 w mikroobszarach w wodnym roztworze chlorku sodu

Kolejnym etapem były badania lokalnego zachowania korozyjnego stopu. Na rys. 1.6.2.1(a) przedstawiono lokalny pomiar potencjału korozyjnego w środowisku 0,1M NaCl. Pomiar potencjału trwał 1 godzinę a średnica kapilary wynosiła 25μm, co pozwoliło zmierzyć OCP na osnowie oraz w miejscach występowania wydzielen P1 i P2. Badanie ujawniło niewielkie różnice w wartości potencjału korozyjnego w skali mikro. Najwyższą wartość potencjału zarejestrowano dla obszarów z obecnym wydzieleniem P1, co w wyniku obecności półszlachetnej miedzi w tej fazie jest naturalne. Wartości potencjałów dla osnowy i wydzielen P2 były zbliżone do siebie i średnio nieco niższe niż dla obszarów z wydzieleniem P1. Oscylacje widoczne na wykresach wywołane są przez procesy utleniania glinu, co zostało potwierdzone podczas analizy powierzchni stopu po globalnej ekspozycji w środowisku 0,1M NaCl (rozd. 6.1.1). Ekspozycja stopu 2017 w roztworze chlorku sodu prowadzi do częściowego roztwarzania wydzielen i osnowy. W takich warunkach proces pasywacji jest utrudniony na skutek wbudowywania się jonów chlorkowych w warstwę tlenkową.



Rys. 1.6.2.1. (a) - lokalny pomiar potencjału korozyjnego dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M NaCl w czasie 1 godziny; (b) – obraz optyczny powierzchni stopu wraz z zaznaczonymi miejscami prowadzenia pomiaru potencjału korozyjnego ($d_{\text{kap}}=25\mu\text{m}$).

Lokalne krzywe polaryzacji otrzymano używając w pierwszej kolejności mikrokapilar o średnicy $25\mu\text{m}$. Szybkość narastania potencjału wynosiła 1 mV/s (rys. 2.6.2.1(a)) oraz $16,6\text{ mV/s}$ (2.6.2.1(b)). Lokalne krzywe polaryzacyjne zarejestrowane z szybkością narastania potencjału 1 mV/s dla wydzieli (krzywe czerwona i niebieska; rys. 2.6.2.1(a)) wykazują znacznie wyższą gęstość prądu w obszarze katodowym niż krzywe zarejestrowane dla czystej osnowy. Potencjał przebicia jest porównywalny dla osnowy i miejsc zawierających osnowę i wydzielenie. W przypadku krzywych rejestrowanych z szybkością narastania potencjału 1 mV/s ich kształt wynika ze zbyt długiego czasu w jakim zachodziły reakcje katodowe (redukcja tlenu do jonów OH^- ; patrz rozdz. 2.3.1). Duże stężenie jonów OH^- zatem wzrost pH, spowodowało silną alkalizację środowiska w wyniku czego doszło do rozpuszczenia warstwy pasywnej, która w tych warunkach nie jest termodynamicznie trwała (patrz wykres Pourbaix, rys. 1.2.1). To z kolei doprowadziło do natychmiastowego pojawienia się wżerów na powierzchni stopu. Analogiczny proces miał miejsce w przypadku badań globalnych próbki, gdzie natychmiast po przekroczeniu potencjału bezprądowego dochodziło do roztwarzania stopu (rozdz. 6.1.1).



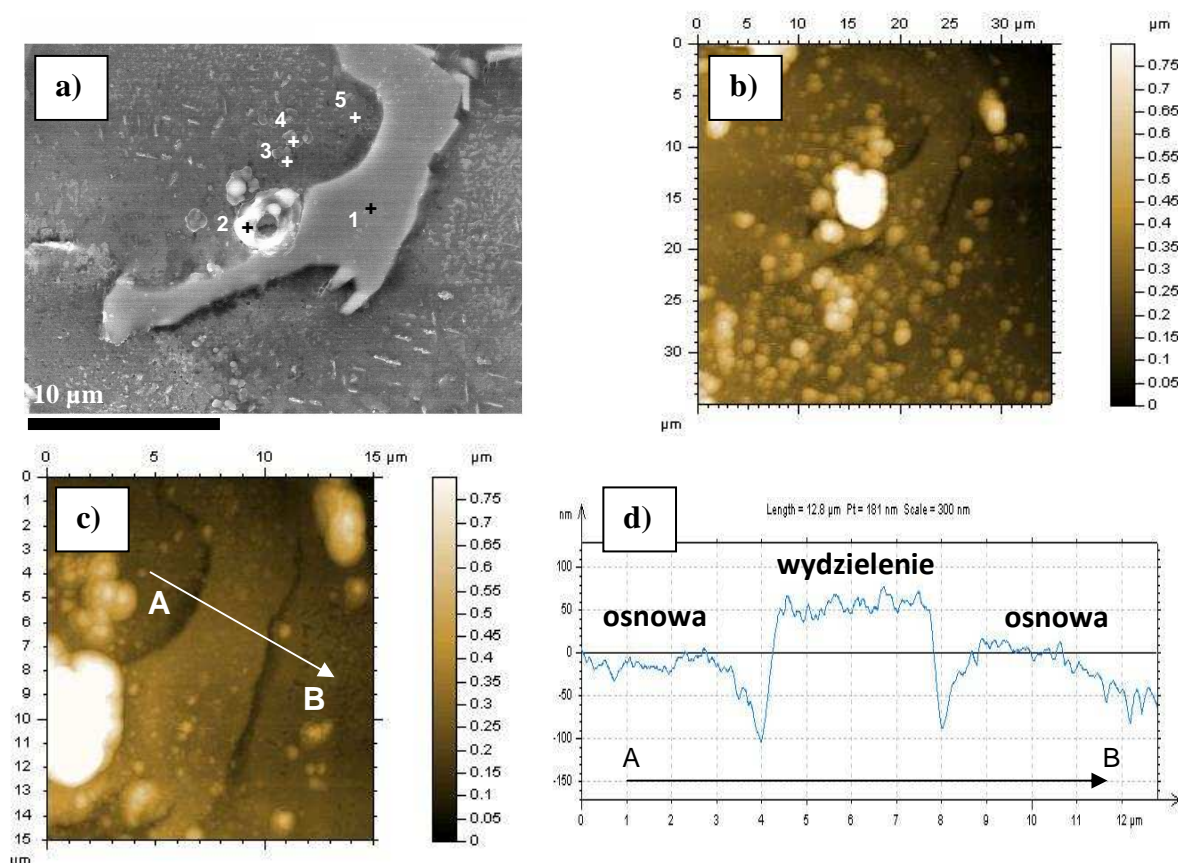
Rys. 2.6.2.1. Lokalne krzywe polaryzacji dla próbki stopu 2017 w środowisku 0.1M NaCl rejestrowane z szybkością narastania potencjału wynoszącą: (a) – 1 mV/s oraz (b) – $16,6\text{ mV/s}$.

Dlatego też w przypadku tego stopu i środowiska, znaczną większość lokalnych krzywych LSV rejestrowano z szybkością narastania potencjału 16,6 mV/s (rys. 2.6.2.1(b)). Czas w jakim następowały reakcje katodowe był skrócony, co pozwoliło dokładniej obserwować zachowanie anodowe stopu w tym środowisku.

Krzywe wykonane dla osnowy (kolor czarny) przedstawione na rys. 2.6.2.1(b) wskazują, że potencjał bezprądowy oraz potencjał przebicia warstwy pasywnej wynosiły odpowiednio -660 mV oraz -120 mV względem elektrody odniesienia Ag/AgCl, podczas gdy gęstość prądu w obszarze pasywnym wyniosła 0,1 mA/cm².

Gęstość prądu katodowego zmierzonego na wydzielaniu P1 (Al₂Cu; kolor czerwony) była wyższa niż na osnowie, prowadząc do przesunięcia potencjału bezprądowego o około 130 mV w kierunku anodowym (rys. 2.6.2.1(b)). To potwierdza, że miedź promuje zachodzenie reakcji katodowych, co potwierdzają również pomiary potencjału korozyjnego (rys. 1.6.2.1). Przebicie warstwy pasywnej i tworzenie się wżerów następowało przy tej samej wartości potencjału jak dla osnowy, tj. około -115 mV, co wskazuje, że wżer jest inicjowany w otaczającej wydzielanie osnowie. Pomiary przeprowadzone na wydzielaniu P2 (faza Al – Si – Mn – Fe – Cu; kolor niebieski) pokazują brak aktywnego roztwarzania tego wydzielania. Zachowanie elektrochemiczne jest jednakowe z zachowaniem osnowy, zarówno w obszarze katodowym jak i anodowym [78].

Po pomiarach elektrochemicznych, przeprowadzono obserwacje powierzchni za pomocą mikroskopii elektronowej (SEM) oraz sił atomowych (AFM) w miejscu występowania wydzielania typu P2. Na rys. 3.6.2.1(a), (b) i (c) zamieszczono obraz SEM, gdzie widoczne jest wydzielanie którego powierzchnia pozostała gładka (brak porów), a różnica wysokości między osnową i wydzielaniem nadal wynosi około 50 nm (podobnie jak przed testem – patrz rozdz. 5.1). Powyższe obserwacje wskazują na brak aktywności elektrochemicznej samego wydzielania w środowisku 0,1M NaCl (nie ulega ono rozpuszczaniu). Natomiast wokół wydzielania zaobserwowano duże zagęszczenie produktów korozji oraz szczeliny (rys. 3.6.2.1(d)) znajdujące się na granicy między osnową a wydzielaniem. Głębokość szczelin wynosiła 100 nm. To wskazuje na intensywne rozpuszczanie osnowy wzdłuż granicy faz osnowa/wydzielanie oraz potwierdza wykonane pomiary elektrochemiczne. Na rys. 3.6.2.1(a) na granicy faz widoczne jest także znaczne punktowe nagromadzenie produktów korozji (skład chemiczny podano w tabeli 1.6.2.1) wskazujące na istniejący w tym miejscu wżer [78].



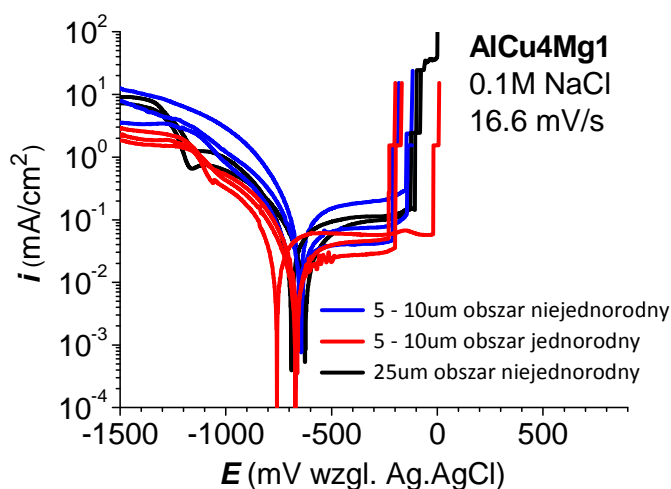
Rys. 3.6.2.1. (a) – obraz SEM oraz (b), (c) – obraz AFM z widocznym wydzieleniem P2 po przeprowadzonym teście korozyjnym; (d) – profil ujawniający powstałe szczeliny na granicy faz osnowa/wydzielenie P2 [78].

Tab. 1.6.2.1. Lokalna analiza stężenia pierwiastków (% mas) w mikroobszarach z rys. 3.6.2.1(a)

Miejsce analizy	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
1 (wydzielenie P2)	2,28	-	53,97	7,04	13,40	11,91	11,41
2 (produkt korozji)	4,74	-	57,39	5,55	12,82	10,67	8,84
3 (produkt korozji)	11,06	0,58	82,80	0,35	0,76	0,52	3,02
4 (produkt korozji)	8,92	-	86,00	0,18	0,70	0,75	2,64
5 (osnowa)	2,58	-	90,22	0,68	1,51	1,39	3,63

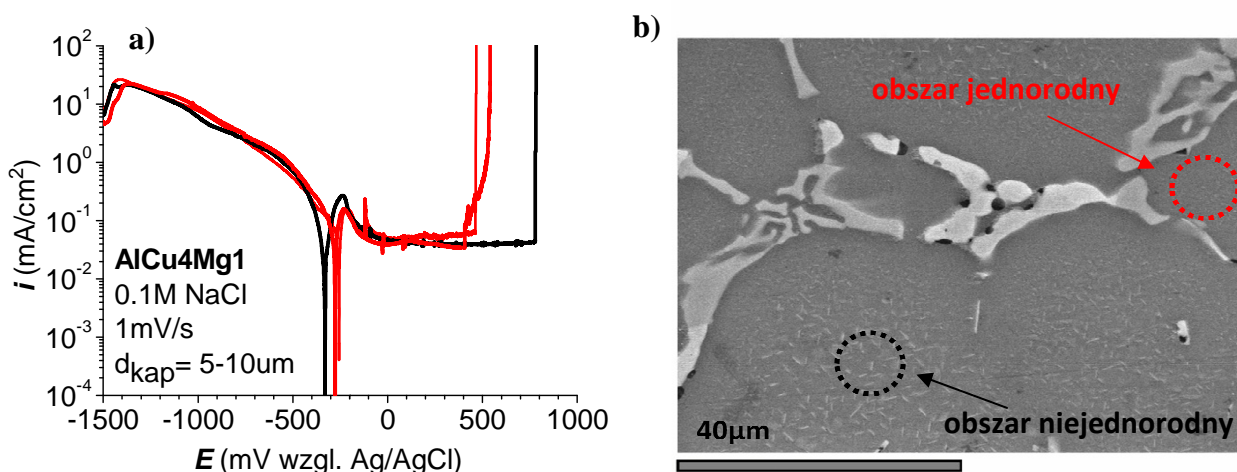
W przypadku osnowy z powodu jej niejednorodnej budowy przeprowadzono pomiary przy użyciu bardzo małych kapilar o średnicy rzędu 5 - 10 μm (krzywe czerwone i niebieskie na rys. 4.6.2.1). Krzywe polaryzacji rejestrowano dla szybkości zmiany potencjału równej 16,6 mV/s. Szeroki zakres potencjału przebicia wskazuje na niejednorodne zachowanie elektrochemiczne osnowy w mikroskali. Ponadto gęstości prądów zarówno po stronie katodowej jak i anodowej potwierdzają wcześniejsze obserwacje mikrostruktury. Krzywe LSV w kolorze czerwonym zarejestrowano dla obszarów jednorodnych (blisko wydzielen lub na małych ziarnach), gdzie brak jest małych wydzielen typu Al₂Cu. Tutaj wartości gęstości prądów są niższe niż dla obszarów niejednorodnych (krzywe niebieskie). Jak wiadomo miedź

będzie tworzyć lokalne ogniwa elektrochemiczne, co będzie powodować promowanie reakcji katodowej na powierzchni materiału.



Rys. 4.6.2.1. Lokalne krzywe polaryzacji wykonane na osnowie stopu 2017.

Na rys. 5.6.2.1(a) przedstawiono lokalne krzywe polaryzacji uzyskane przy szybkości zmiany potencjału równej 1 mV/s. W tym przypadku powierzchnia stopu została poddana dłuższemu działaniu środowiska korozyjnego, co powoduje zmianę zachowania materiału objawiającą się przesunięciem wartości potencjałów bezprądowych i przebicia w kierunku anodowym.

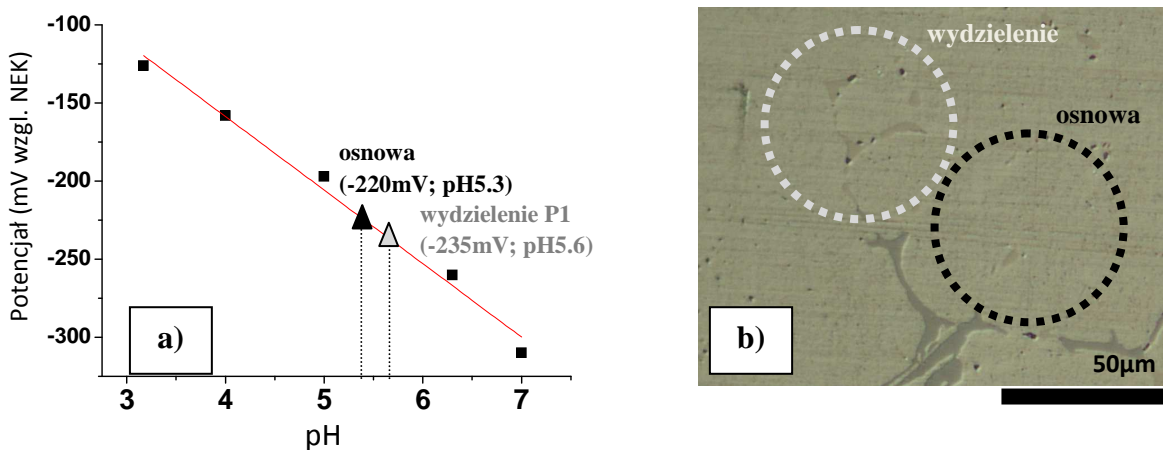


Rys. 5.6.2.1. (a) - lokalne krzywe polaryzacji wykonane na osnowie stopu 2017 z użyciem kapilary o średnicy około 5μm; (b) – obraz SEM z zaznaczonymi miejscami wykonanych pomiarów.

Ponadto na krzywych przy potencjale -220 mV widoczny jest tzw. pik anodowego roztwarzania spowodowany niestabilnym zachowaniem warstwy pasywnej. W tym miejscu zachodzi proces roztwarzania Al_2O_3 . Niestabilność wynika ze znacznego wzrostu wartości pH roztworu spowodowanego redukcją dużych ilości tlenu. W tym przypadku widoczna jest różnica w odporności na korozję wżerową w zależności od mikroobszaru. Mianowicie w miejscach występowania małych wydzieliń (daleko od dużych wydzieliń; krzywa

czarna/czarny okrąg – rys. 5.6.2.1) ta odporność jest nieco większa, co objawia się przesunięciem potencjału przebicia o około 250 mV w kierunku wyższych wartości w stosunku do miejsc gdzie małych wydzielen nie obserwowano (blisko dużych wydzielen). Wynik ten wskazuje, że obecność rozdrobnionej fazy (mikro-wydzielen) Al_2Cu podnosi odporność korozyjną osnowy [78]. Obniżona odporność na korozję mikroobszarów blisko wydzielenia może być związana z mikrosegregacją pierwiastków stopowych. Osnowa przy wydzieleniach jest zubożona w pierwiastki stopowe (Al, Cu, Si, itp.), które podnoszą odporność na korozję stopu aluminium. Wydzielenia w stopach występują zwykle na granicach ziaren. Wiadomo, że ułożenie atomów w granicy jest luźniejsze niż we wnętrzu ziaren. Atomy w granicy ziaren mają podwyższoną energię i są bardziej aktywne chemicznie. Ponadto takie luźne ułożenie atomów ułatwia powstawanie defektów strukturalnych i przemieszczanie się dyslokacji.

Korozja aluminium i jego stopów w wodnych roztworach elektrolitów prowadzi do lokalnego zakwaszenia środowiska. Złożona mikrostruktura stopów aluminium może prowadzić do niejednorodnych zmian wartości pH przy powierzchni stopu. W celu monitorowania zmian wartości pH przy powierzchni stopu aluminium podczas korozji, skonstruowano tlenkową mikroelektrodę W/WO_3 (patrz rozdział 3.2), którą zanurzono w roztworze 0,1M NaCl w odległości 100 μm od powierzchni badanego stopu (rys. 1.3.2; rozdział 3). Średnica mikroelektrody W/WO_3 użytej do pomiaru pH wynosiła 100 μm . Przed właściwymi pomiarami pH przy powierzchni stopu Al, elektroda W/WO_3 została skalibrowana, dzięki czemu możliwe było dokładne zmierzenie lokalnych zmian pH. Krzywa kalibracyjna przedstawiona jest na rys. 6.6.2.1a. Potencjał mikroelektrody był mierzony względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) zanurzonej w roztworze.



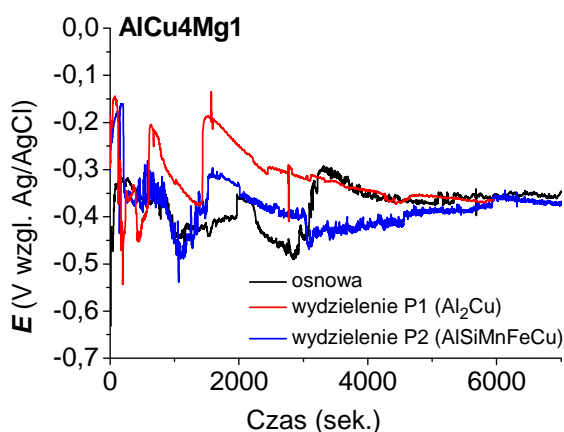
Rys. 6.6.2.1. (a) - Krzywa kalibracyjna elektrody W/WO_3 (zależność potencjału elektrody W/WO_3 od wartości pH roztworu) wraz z naniesionymi wartościami zmierzonymi w mikroobszarach stopu AlCu4Mg1 po polerowaniu; (b) – mikroobszary w których przeprowadzono pomiar [77].

W mikroobszarach gdzie występowały wydzielenia (rys. 6.6.2.1(b)) wartość potencjału po czasie około pięciu minut ustaliła się na poziomie -235 mV wzgl. NEK, co odpowiada wartości pH równej około 5,6. Natomiast nieco niższa wartość potencjału ustaliła się w miejscu gdzie występowała tylko osnowa (tzn. bez dużych wydzielen, rys. 6.6.2.1(b)). Potencjał równy ok. -220mV wzgl. NEK odpowiada wartości pH równej 5,3. Ze względu

na niższy potencjał elektrochemiczny osnowy zubożonej w miedź a zawierającej więcej aluminium, zachodzi na niej reakcja utleniania. Jony Al^{3+} reagują z jonami chlorkowymi, powstaje sól AlCl_3 , która następnie ulega hydrolizie, co powoduje obniżenie wartości pH przy powierzchni osnowy. Natomiast na samym wydzieleniu (katoda) z powodu reakcji redukcji (3) dochodzi do lokalnego wzrostu wartości pH [77].

6.2.2. Korozja stopu 2017 w mikroobszarach w wodnym roztworze siarczanu(VI)sodu

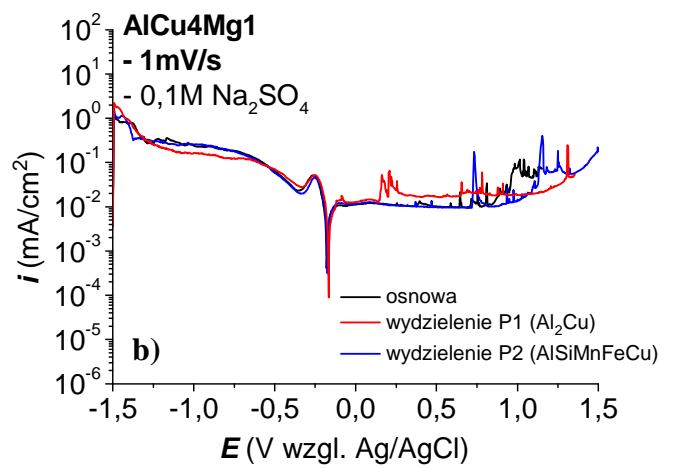
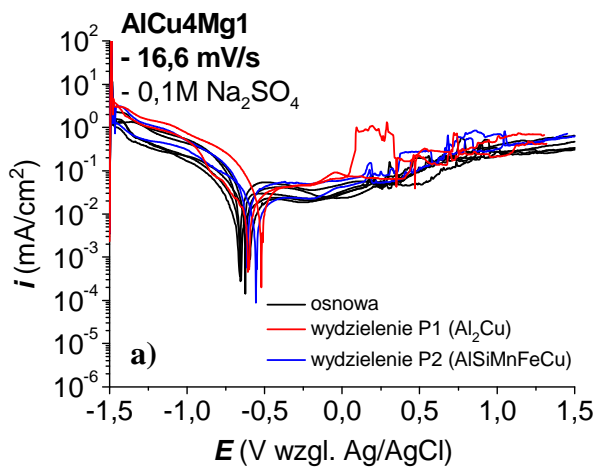
Na rys. 1.6.2.2 przedstawiono lokalny pomiar potencjału korozyjnego w środowisku 0,1M Na_2SO_4 , prowadzony z użyciem kapilary o średnicy $40\mu\text{m}$. Oscylacje widoczne w początkowej fazie pomiaru spowodowane są procesami utleniania miedzi, która reaguje z jonami SO_4^{2-} . Po czasie 2 godzin potencjały dla osnowy oraz miejsc z obecnymi wydzieleniami P1 oraz P2 ustabilizowały się na wartości około -360mV wzgl. Ag/AgCl.



Rys. 1.6.2.2. Lokalny pomiar potencjału korozyjnego dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M Na_2SO_4 w czasie 2 godzin ($d_{\text{kap}} = 40\mu\text{m}$).

Brak różnic w wartości potencjału korozyjnego poszczególnych mikroobszarów (po czasie 2 godzin) jest związany z adsorpcją jonów siarczanowych na powierzchni stopu.

Na rys. 2.6.2.2(a) oraz b przedstawiono lokalne krzywe polaryzacji wykonane z szybkością polaryzacji odpowiednio 16,6mV/s oraz 1mV/s. Średnica użytej kapilary wynosiła $40\mu\text{m}$. Krzywe wykonane z szybkością skanowania 16,6 mV/s (rys. 2.6.2.2(a)) dla obszarów z obecnymi wydzieleniami P1 wskazują na nieco większą aktywność mikroobszarów wzbogaconych w miedź. Świadczą o tym wyższe wartości gęstości prądów zarówno po stronie katodowej jak i anodowej. Zarówno dla LSV 16,6mV/s oraz 1mV/s charakterystyczny jest pik obecny na krzywej anodowej, świadczący o utlenianiu miedzi. Podobnie jak w przypadku globalnego zachowania, także lokalnie stop 2017 nie wykazuje podatności na korozję wżerową. Natomiast w zakresie wyższych potencjałów rozpoczynają się procesy aktywnego roztwarzania, o czym świadczy stopniowy wzrost wartości gęstości prądu.



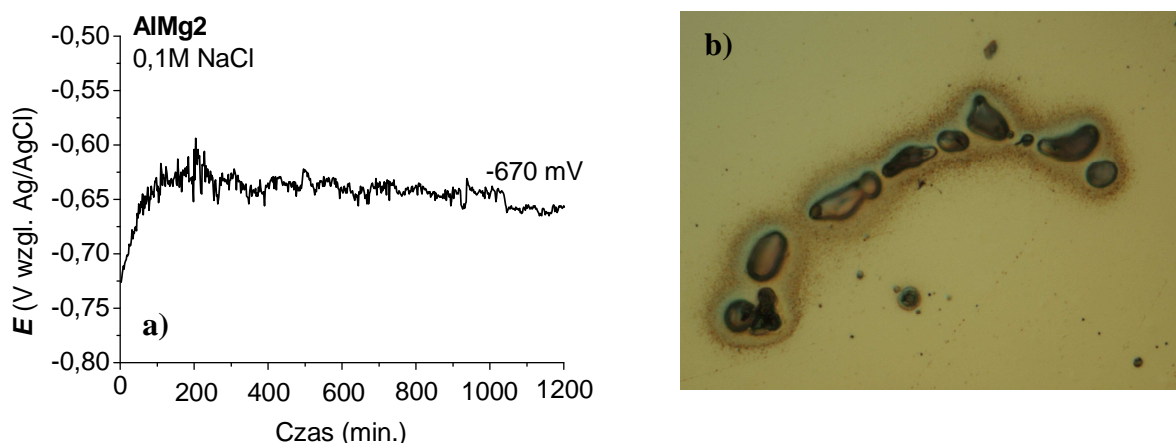
Rys. 2.6.2.2. Lokalne krzywe polaryzacji dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M Na₂SO₄ rejestrowane z szybkością narastania potencjału wynoszącą: (a) – 16,6 mV/s oraz (b) – 1 mV/s.

6.3. Globalne zachowanie elektrochemiczne stopu 5052

6.3.1. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 5052 w wodnym roztworze chlorku sodu

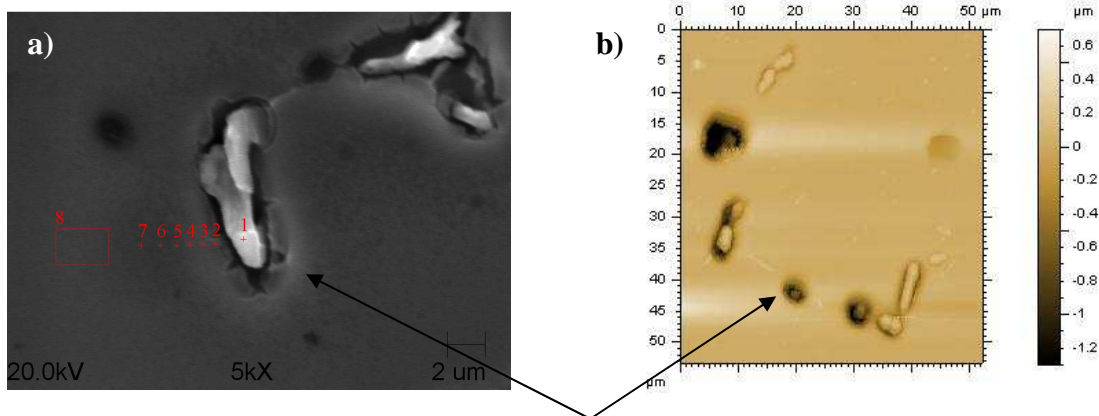
Na rys. 1.6.3.1(a) przedstawiono wynik pomiaru globalnego potencjału korozyjnego próbki stopu 5052 w środowisku 0,1M NaCl w czasie 20 godzin.

Na rysunku 1.6.3.1(b) przedstawiono obraz optyczny powierzchni stopu po dwudziestogodzinnej ekspozycji w elektrolicie. Obserwować można zmianę koloru wydzielań typu Al_3Fe , co wskazywałoby na ich utlenienie. Ponadto wokół wydzielań pojawiła się charakterystyczna obwódka, która świadczyć może o selektywnym rozpuszczaniu pierwiastków.



Rys. 1.6.3.1. (a) - globalny pomiar potencjału korozyjnego dla próbki stopu 5052 w środowisku 0,1M NaCl w czasie 20 godzin; (b) – obraz optyczny powierzchni stopu po 20 godzinach ekspozycji w elektrolicie.

Na rysunku 2.6.3.1 przedstawiono wyniki analizy z użyciem SEM/EDX oraz AFM stanu powierzchni stopu 5052 po pomiarze potencjału korozyjnego w czasie 20 godzin. Obserwacje SEM/EDX (rys. 2.6.3.1(a)) wykazały, że wydzielenia Al_3Fe uległy utlenianiu (tab. 1.6.3.1). Analogicznie jak dla próbki stopu 2017 w tym samym środowisku, glin został częściowo zastąpiony przez tlen, którego nie wykryto przed ekspozycją w elektrolicie. Ponadto największe ilości tlenu znajdują się w wydzieleniu oraz jego najbliższym sąsiedztwie. Wraz ze zwiększaniem się odległości od wydzielenia stężenie tlenu maleje. Świadczy to o roli jaką odgrywa faza międzymetaliczna w tym układzie. Mianowicie to w tym obszarze miała miejsce reakcja redukcji tlenu. Zatem wydzielenia będą pełniły rolę katody w krótko zwartym ogniwie galwanicznym, natomiast osnowa zbudowana głównie z aluminium będzie anodą. Obrazy SEM (rys. 2.6.3.1(a)) oraz AFM (rys. 2.6.3.1(b)) potwierdziły, że nastąpiło silne roztwarzanie osnowy na granicy faz wydzielenie/osnowa. Obserwacje jednoznacznie wskazują, że osnowa pełni rolę anody w stosunku do wydzielenia Al_3Fe .



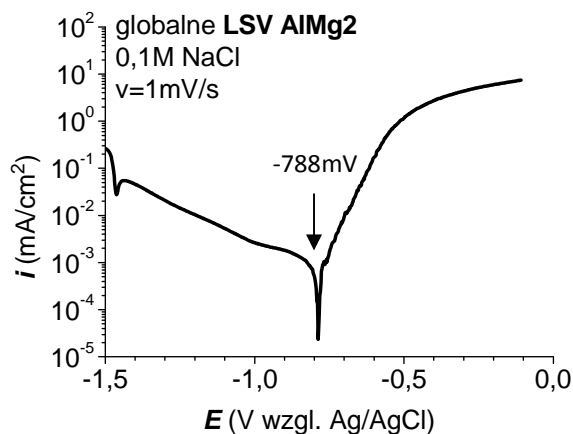
widoczne ubytki osnowy oraz wydzielania na granicy faz

Rys. 2.6.3.1. Obraz SEM (a) wraz z zaznaczonymi miejscami analizy EDX (wyniki podano w tabeli poniżej) po ekspozycji próbki stopu 5052 w 0,1M NaCl (20 godzin), oraz (b) - obraz AFM z widocznymi szczelinami na granicy faz osnowa/wydzielenie a także ubytkami w osnowie.

Tab. 1.6.3.1. Lokalna analiza stężenia pierwiastków (% at.) w mikroobszarach z rys. 2.6.3.1a.

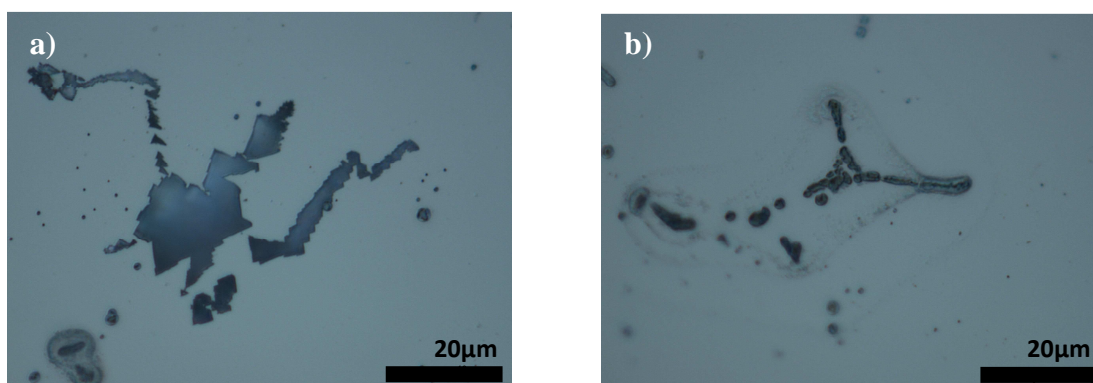
Pierwiastek	Analiza							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O	20.594	25.005	12.275	9.340	7.801	5.164	3.262	2.144
Al	69.452	72.153	85.299	88.379	90.216	92.723	94.422	95.538
Fe	8.635	0.492	0.233	0.097	0.075	0.054	0.052	0.056
Mg	0.821	1.338	1.751	2.030	1.877	2.034	2.181	2.189

W kolejnym etapie próbkę polaryzowano w kierunku anodowym z szybkością 1 mV/s otrzymując w ten sposób krzywą polaryzacji LSV (rys. 3.6.3.1). Po osiągnięciu potencjału bezprądowego widoczny jest na krzywej LSV ostry wzrost prądu anodowego. Zachowanie takie świadczy o aktywnym roztwarzaniu stopu AlMg₂ w 0,1M roztworze NaCl.



Rys. 3.6.3.1. Globalna krzywa polaryzacji dla próbki stopu 5052 w środowisku 0,1M NaCl.

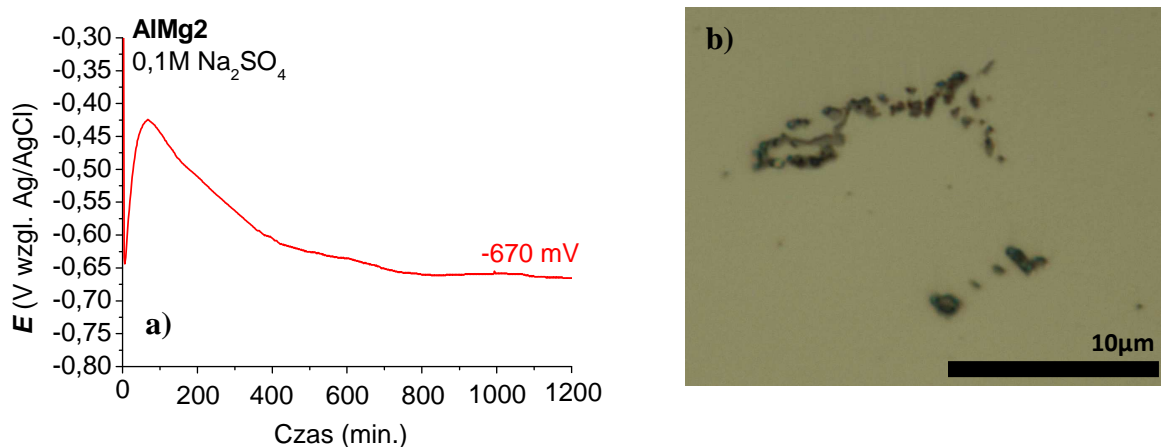
Po wykonaniu globalnej krzywej LSV obserwowano powierzchnię stopu za pomocą mikroskopu optycznego. Na rysunku 4.6.3.1(a) oraz (b) zamieszczono fotografie optyczne na których widoczny jest stan odpowiednio: osnowy oraz obszaru z obecnym wydzieleniem Al_3Fe . W przypadku osnowy w potencjałach wyższych od potencjału bezprądowego ulega ona charakterystycznie wyglądającemu trawieniu strukturalnemu. Proces trawienia strukturalnego przebiega w miejscach, gdzie występują defekty mikrostruktury takie jak dyslokacje, uskoki czy wakancje [133]. W miejscach gdzie znajdowały się wydzielania trawienia strukturalnego nie obserwowano.



Rys. 4.6.3.1. Obraz optyczny powierzchni stopu 5052 po wykonaniu krzywej LSV: (a) stan osnowy – widoczne trawienie strukturalne, (b) – obszar z obecnym wydzieleniem Al_3Fe [132].

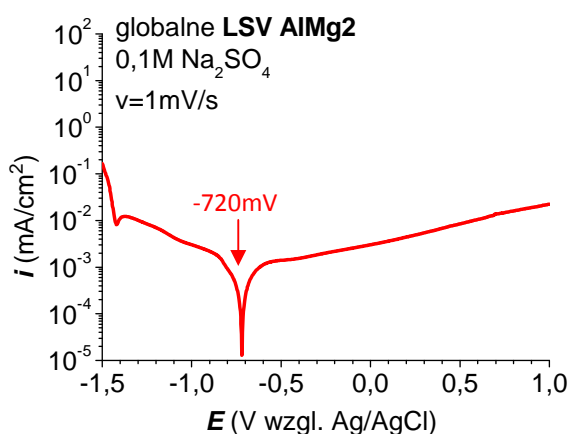
6.3.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 5052 w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu

Na rys. 1.6.3.2(a) przedstawiono wynik pomiaru globalnego potencjału korozyjnego. Z kolei na rysunku 1.6.3.2(b) przedstawiono obraz optyczny powierzchni stopu po dwudziestogodzinnej ekspozycji w elektrolicie. Obserwować można zmianę koloru wydzieliń typu Al_3Fe co wskazywałoby na ich utlenienie lub utworzenie warstewki produktów korozji.



Rys. 1.6.3.2. (a) - globalny pomiar potencjału korozyjnego dla próbki stopu 5052 w środowisku $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ w czasie 20 godzin; (b) – obraz optyczny powierzchni stopu po 20 godzinach ekspozycji w elektrolicie.

Analogicznie jak dla środowiska chlorkowego próbkę polaryzowano w kierunku anodowym z szybkością 1 mV/s otrzymując w ten sposób krzywą polaryzacji LSV (rys. 2.6.3.2). Kształt krzywej wskazuje na stabilne zachowanie się stopu w środowisku siarczanowym. Niewielki wzrost prądu anodowego w kierunku wyższych potencjałów świadczy o reakcjach zachodzących w miejscach gdzie obecne są wydzielenia. Na podstawie nie obserwowano zmian zarówno po dwudziestogodzinnej ekspozycji jak i po krzywych LSV. Generalnie stop 5052 będzie odporny na korozję w środowisku 0,1M Na₂SO₄. Nieznaczny i stopniowy wzrost wartości prądu anodowego jest związany z adsorpcją jonów siarczanowych na powierzchni stopu. Warstwa siarczanów glinu i magnezu utrudnia anodowe roztwarzanie stopu.



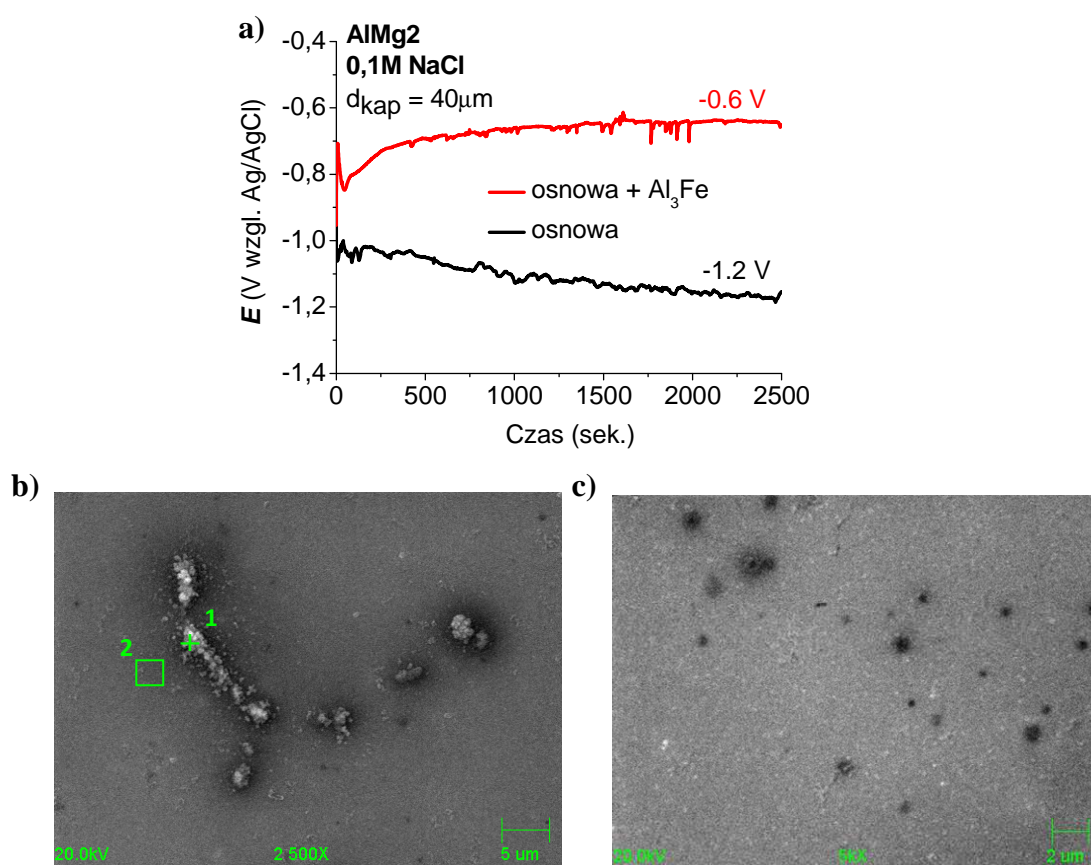
Rys. 2.6.3.2. Globalna krzywa polaryzacji dla próbki stopu 5052 w środowisku 0,1M Na₂SO₄.

Aby dokładnie potwierdzić zachowanie elektrochemiczne stopu 5052 w środowisku 0,1M Na₂SO₄ niezbędne będą dodatkowe badania i analiza powierzchni pod kątem składu chemicznego.

6.4. Elektrochemiczne zachowanie się stopu 5052 w mikroskali

6.4.1. Korozja stopu 5052 w mikroobszarach w wodnym roztworze chlorku sodu

Pomiar potencjału korozyjnego za pomocą techniki lokalnego mikroogniwa potwierdził znaczną różnicę między obszarami gdzie znajduje się osnowa, a miejscami gdzie ulokowane były wydzielения Al_3Fe (rys. 1.6.4.1(a)). Potencjał korozyjny zarejestrowany dla osnowy po czasie 2500 sekund wyniósł $-1,2\text{V}$ wzgl. Ag/AgCl , natomiast potencjał dla obszarów z obecnymi wydzielенияmi wyniósł $-0,6\text{V}$ wzgl. Ag/AgCl . Wydzielения zawierające żelazo będą w tym przypadku pracować jako lokalne katody w stosunku do anodowej osnowy. Różnica potencjałów pomiędzy obszarami wynosi 600 mV , co powoduje tworzenie się silnej pary galwanicznej. W dobrze przewodzącym środowisku (wysoka konduktywność) jakim jest $0,1\text{M NaCl}$ będzie to powodować silne rozpuszczanie osnowy [132].

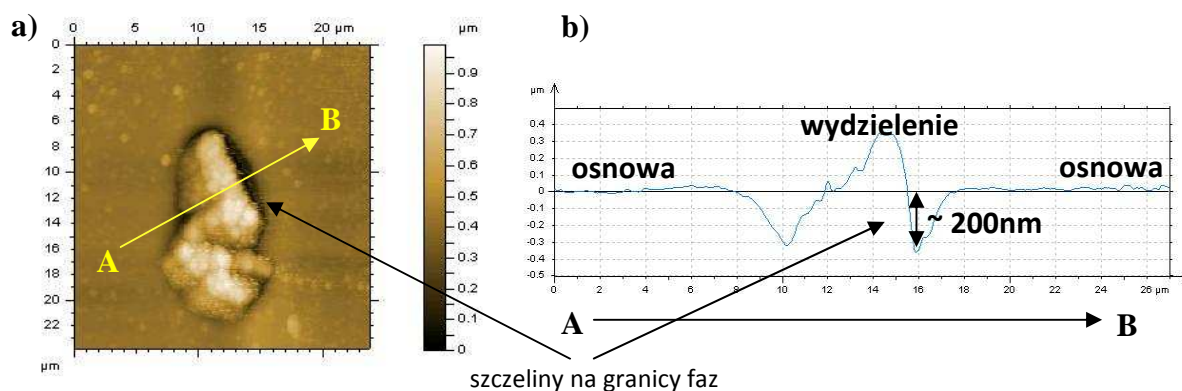


Rys. 1.6.4.1. (a) – wartości potencjału korozyjnego w mikroobszarach zmierzone za pomocą EMT oraz (b) – obraz SEM z widocznym wydzielением Al_3Fe wraz z analizą EDX; (c) – obraz SEM osnowy z widocznymi wżerami.

Tab. 1.6.4.1. Lokalna analiza stężenia pierwiastków (% at.) w mikroobszarach z rys. 1.6.4.1.

miejsce analizy	O	Al	Mg	Fe
1 (wydzielenie)	21,5	71,5	1,3	5,5
2 (osnowa)	3,8	94,1	2	-

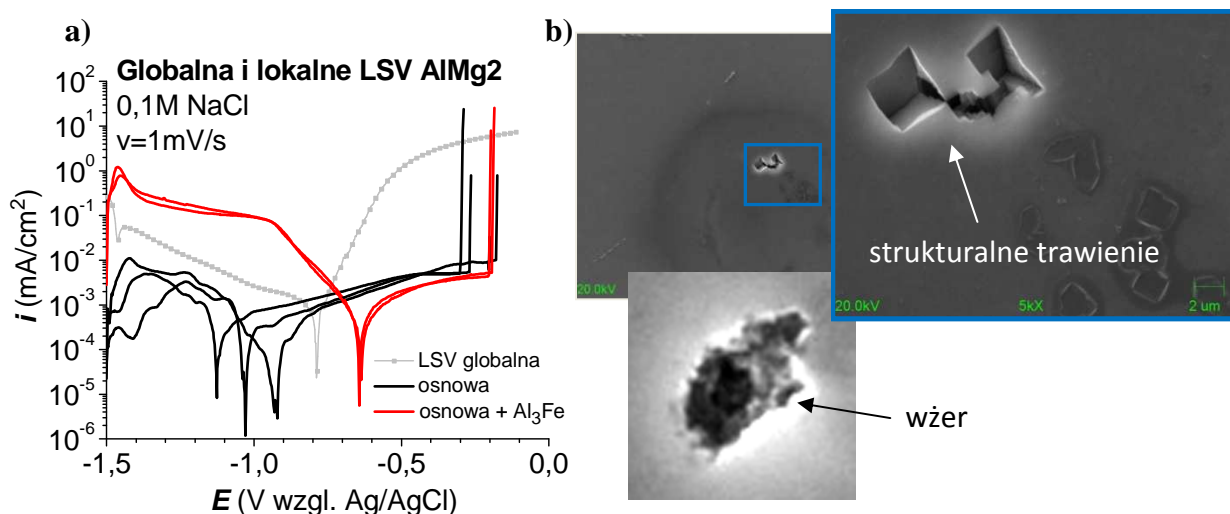
Obserwacje SEM oraz AFM potwierdziły, że osnowa na granicy faz intensywnie się rozpuszcza. Świadczą o tym głębokie szczeliny wynoszące ok. 200 nm (rys. 2.6.4.1). Samo wydzielenie pozostało nie naruszone (wysokość pozostała na poziomie ok. 200 nm; patrz rozdz. 5.2) - jak przed testem korozyjnym. Obserwowano na powierzchni wydzieleni oraz wokół nich produkty korozji (rys. 1.6.4.1(b)); skład chemiczny podany jest w tabeli 1.6.4.1). Obserwacje osnowy także ujawniły uszkodzenia powierzchni. Na rys. 1.6.4.1(c) przedstawiono obraz SEM osnowy, gdzie widoczne są nieregularnie rozmieszczone wżery. Sugeruje to, że korozja wżerowa zachodzi w miejscach występowania drobnych wydzieleni wzbogaconych w miedź. Należy zaznaczyć, że nie było możliwe zmierzenie potencjału dla czystszej osnowy. Wymagałoby to użycia kapilary o średnicy nie przekraczającej 1 μm.



Rys. 2.6.4.1. (a) – obraz AFM z widocznym wydzieleniem Al_3Fe oraz (b) – profil potwierdzający procesy rozpuszczania osnowy na granicy faz osnowa/wydzielenie.

W kolejnym etapie wykonano lokalne krzywe polaryzacji. Polaryzacja próbki zachodziła z szybkością zmiany potencjału 1 mV/s a średnica kapilary wynosiła 50 μm. Badania wykonane na wypolerowanej powierzchni stopu pokazują różnice w zachowaniu osnowy oraz wydzieleni (rys. 3.6.4.1(a)). Wartości gęstości prądu katodowego w przypadku obszarów z wydzieleniami Al_3Fe były około 100 razy większe niż dla obszarów gdzie wydzieleni nie było. Pomiary potwierdziły, że wydzielenia Al_3Fe występują w stopie jako lokalne katody. Niewielkie rozproszenie wartości gęstości prądu w przypadku wydzieleni zależy od wielkości badanego wydzielenia, czyli od udziału powierzchni wydzielenia i osnowy (stosunku powierzchni wydzielenia do powierzchni osnowy). Ponadto mikroobszary zawierające wydzielenia są podatne na korozję wżerową o czym świadczy gwałtowny wzrost prądu przy potencjale około -200 mV. W przypadku osnowy obserwować można rozproszenie wartości potencjału przebicia, co jest spowodowane obecnością bardzo małych wydzieleni nieregularnie rozmieszczonych wewnątrz osnowy (widoczne na mikrofotografiach SEM oraz

AFM; patrz rozdz. 5.2). Znaczne różnice w wartości gęstości prądu katodowego także są przyczyną obecności drobnych wydzielen wzbogaconych w miedź [132].



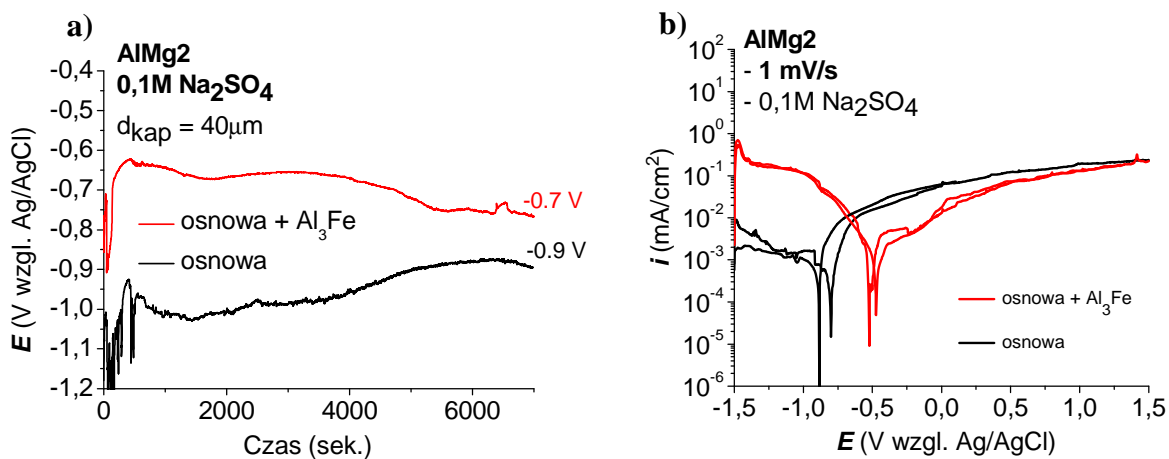
Rys. 3.6.4.1. (a) – globalna (linia w kolorze szarym) i lokalne krzywe polaryzacji (w kolorze czarnym i czerwonym) wykonane na próbce stopu 5052 (szybkość polaryzacji 1mV/s; $d_{\text{kap}} = 50 \mu\text{m}$; 0,1M NaCl) oraz (b) – mikrofotografie SEM z widocznymi uszkodzeniami powierzchni osnowy [132].

Obserwacje powierzchni osnowy po wykonanych krzywych polaryzacji ujawniły istniejące wżery (w miejscach występowanie drobnych wydzielen), a także charakterystyczne trawienie strukturalne czego nie obserwowano po pomiarach potencjału korozyjnego. Wskazuje to na podatność materiału na trawienie strukturalne powyżej wartości potencjału przebicia.

6.4.2. Korozja stopu 5052 w mikroobszarach w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu

Na rys. 1.6.4.2(a) przedstawiono lokalny pomiar potencjału korozyjnego w 0,1M roztworze Na_2SO_4 , prowadzony z użyciem kapilary o średnicy $40 \mu\text{m}$. Po czasie 2 godzin potencjał dla osnowy ustabilizował się na wartości około -900 mV wzgl. Ag/AgCl, natomiast wartość potencjału dla obszarów z obecnymi wydzieleniami Al_3Fe wyniosła -700 mV wzgl. Ag/AgCl. Różnica około 200 mV świadczy o tworzącej się w tym środowisku parze galwanicznej Al/ Al_3Fe .

Na rysunku 1.6.4.2(b) zamieszczono lokalne krzywe polaryzacji wykonane techniką EMT z szybkością narastania potencjału 1 mV/s na osnowie i w miejscach gdzie obecne były wydzielenia Al_3Fe . Krzywe LSV wyraźnie wskazują, że miejsca z wydzieleniami wzbogaconymi w żelazo tworzą obszary, gdzie dużo silniej niż na osnowie zachodzą reakcje redukcji (katodowe). Świadczą o tym dużo wyższe wartości gęstości prądów. Wartości potencjałów bezprądowych są porównywalne do wartości uzyskanych podczas pomiarów potencjału korozyjnego. Strona anodowa wskazuje, że zarówno osnowa jak i obszary z wydzieleniami nie podlegają korozji lokalnej – wżerowej.



Rys. 1.6.4.2. (a) - lokalny pomiar potencjału korozyjnego dla próbki stopu 5052 w środowisku 0,1M Na₂SO₄ w czasie 2 godzin; (b) – lokalne krzywe polaryzacji dla próbki stopu 5052.

Brak pików anodowego roztwarzania i prawie płaski przebieg krzywych polaryzacyjnych w obszarze anodowym jest wynikiem silnej adsorpcji siarczanów magnezu i glinu na powierzchni stopu.

6.5. Podsumowanie rozdziału 6

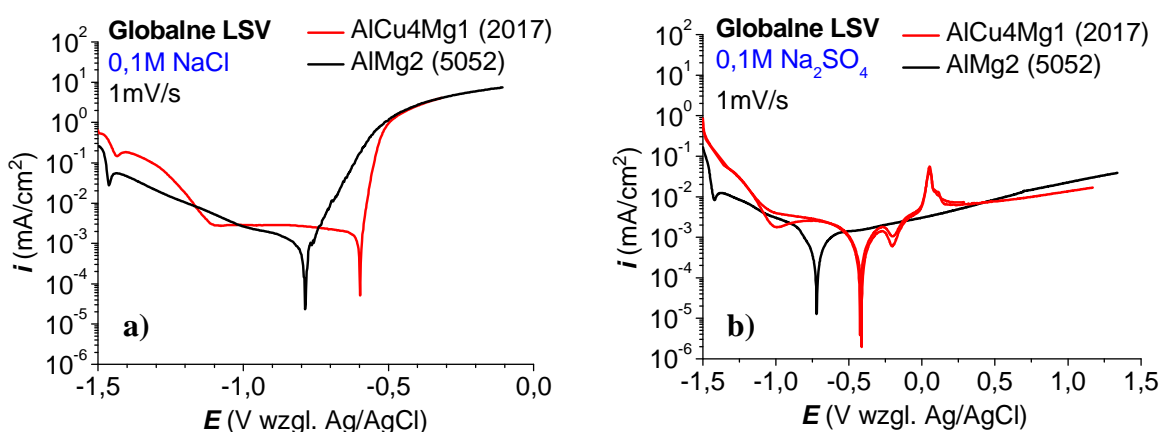
ZACHOWANIE ELEKTROCHEMICZNE STOPU 2017 i 5052 W BADANYCH ŚRODOWISKACH

W podsumowaniu porównano globalne zachowanie elektrochemiczne obu badanych stopów po wypolerowaniu powierzchni. Na rys. 1.6.5 zestawiono globalne krzywe polaryzacji wykonane w środowisku chlorkowym (rys. 1.6.5(a)) oraz w środowisku siarczanowym (rys. 1.6.5(b)) z prędkością skanowania potencjału 1 mV/s. Krzywe w kolorze czerwonym dotyczą stopu 2017, w kolorze czarnym stopu 5052.

Analizując przebieg krzywych polaryzacyjnych dla środowiska 0,1M NaCl widać, że oba stopy po osiągnięciu potencjału bezprądowego ulegają intensywnemu roztwarzaniu, co przejawia się ostrym wzrostem gęstości prądu anodowego. Bardziej ostry wzrost prądu anodowego dla stopu 2017 niż dla stopu 5052, świadczy o jego bardziej intensywnym roztwarzaniu (większej szybkości korozji w tym środowisku). Obecność miedzi jest też przyczyną wyższych wartości prądu katodowego i przesunięcia potencjału bezprądowego także w kierunku wyższych wartości. Intensywność reakcji redukcji powoduje wytworzenie produktów korozji blokujących powierzchnię, o czym świadczy stała wartość prądu w zakresie niższych potencjałów (-1,1V do -0,75V wzgl. Ag/AgCl).

W środowisku 0,1M Na₂SO₄, przyrost prądu anodowego dla stopu 2017 zbliżony jest do przyrostu prądu anodowego dla stopu 5052. Wyraźny pik aktywacyjny dla próbki stopu 2017 obecny przy potencjale 54 mV, spowodowany jest reakcjami utleniania miedzi obecnej w stopie.

Środowisko chlorkowe z uwagi na obecność agresywnych jonów wyraźnie bardziej wpływa na anodową aktywność zarówno stopu 2017 jak i 5052 niż środowisko siarczanowe. Zatem zarówno stop 2017 jak i 5052 nie będą odporne na działanie środowiska chlorkowego, natomiast będą wykazywać zadowalającą odporność w środowisku jonów siarczanowych.

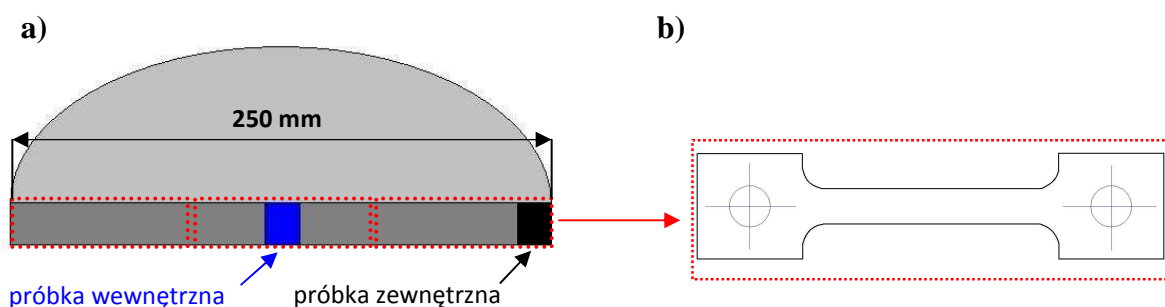


Rys. 1.6.5. Globalne krzywe polaryzacji badanych stopów w (a) – 0,1M NaCl oraz (b) – 0,1M Na₂SO₄.

7. Wpływ mikrostruktury stopów aluminium na własności pasywacyjne

Globalne krzywe polaryzacji (przedstawione w rozdziale 6.5) pozwoliły scharakteryzować zachowanie elektrochemiczne badanych materiałów. W niniejszym rozdziale postanowiono także zestawić badania z wykorzystaniem techniki impedancyjnej (EIS), która umożliwia dokładną charakterystykę m.in. właściwości pasywacyjnych stopów. Analogicznie do krzywych LSV, za pomocą widm EIS porównano zachowanie stopów 2017 i 5052 w środowiskach 0,1M NaCl oraz 0,1M Na₂SO₄. Ponadto zbadano czy istnieje zależność pomiędzy miejscem pobrania próbki z wlewka, a właściwościami pasywacyjnymi badanych materiałów. Może to mieć znaczenie z punktu widzenia dalszych badań, tzn. wpływu odkształcenia plastycznego na zachowanie korozyjne z powodu wymiarów próbek używanych do testu mechanicznego.

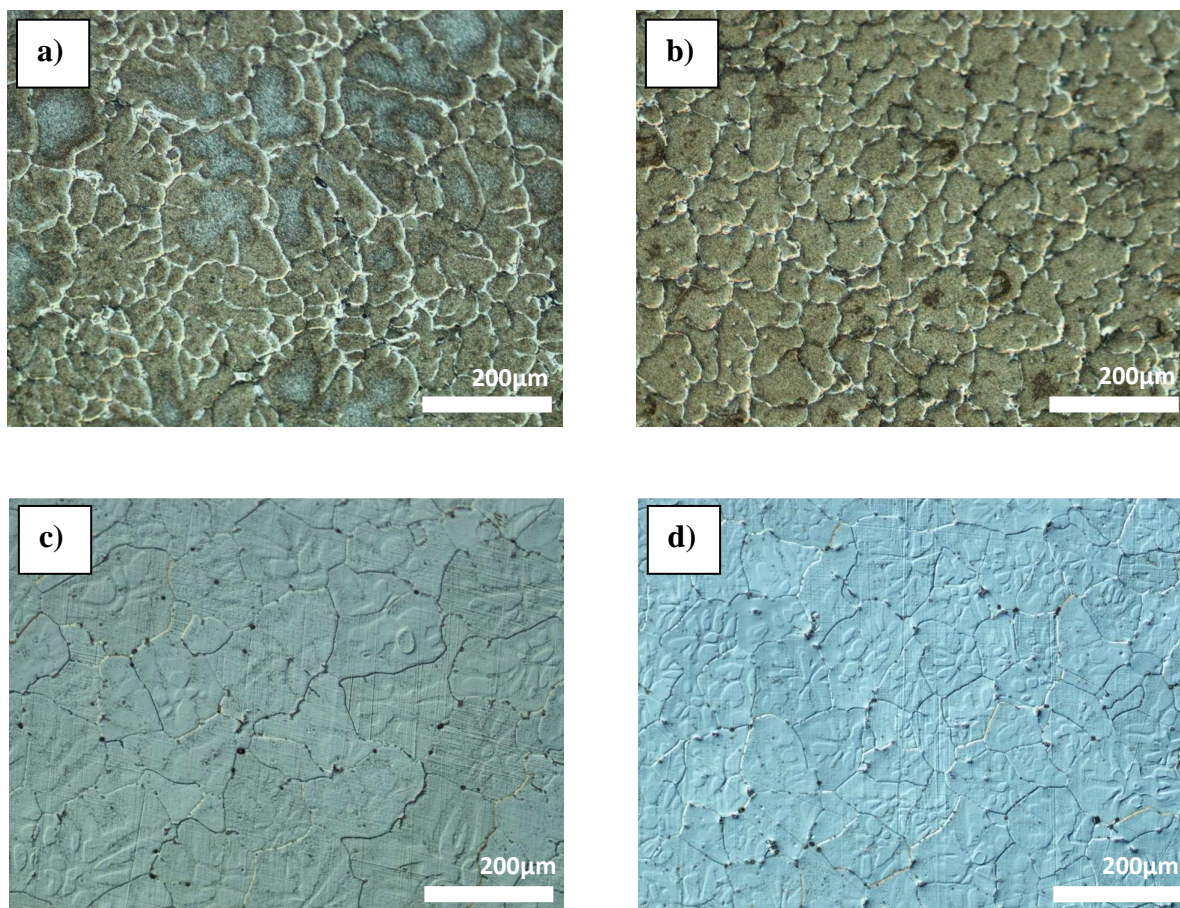
Na rysunku 1.7(a) zamieszczono schematyczny szkic przedstawiający część wlewka, wraz z zaznaczonymi miejscami, z których pobrano próbki do badania własności warstwy pasywnej (kwadraty niebieski i czarny). Prostokąty w kolorze czerwonym określają miejsca z których w dalszym etapie badań (rozdział 8) pobierano materiał do kształtowania próbek używanych do testu mechanicznego (rys. 1.7(b)).



Rys. 1.7. (a) - poglądowy rysunek przedstawiający część wlewka oraz miejsca z których wycięto próbki do badań własności pasywacyjnych stopów (kwadraty niebieski i czarny) a także miejsca pobrania materiału (czerwone prostokąty), z którego kształtowano próbki do testu mechanicznego - (b).

Na rysunku 2.7 przedstawiono obrazy wykonane mikroskopem optycznym powierzchni próbek badanych stopów, wyciętych z wewnątrz i z zewnątrz wlewków. Próbki po mechanicznym polerowaniu zostały wytrawione w 2% wodnym roztworze kwasu fluorowego. Na rys. 2.7(a) i (b) przedstawiono odpowiednio zdjęcia próbki wewnętrznej i zewnętrznej stopu 2017. Wyraźnie widoczna różnica w budowie mikrostruktury (zróżnicowane, nieregularne wielkości ziaren dla próbki wewnętrznej i regularne dla zewnętrznej) spowodowana jest różną szybkością chłodzenia metalu. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku próbek dla stopu 5052 (rys. 2.7(c) i (d)), choć różnica jest mniej widoczna.

Różnica mikrostruktury próbek pobranych w różnych miejscach wlewka może mieć wpływ na odporność korozyjną. W związku z tym, aby sprawdzić czy miejsce pobrania próbki z wlewka ma wpływ na właściwości pasywacyjne stopów, wykonano badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

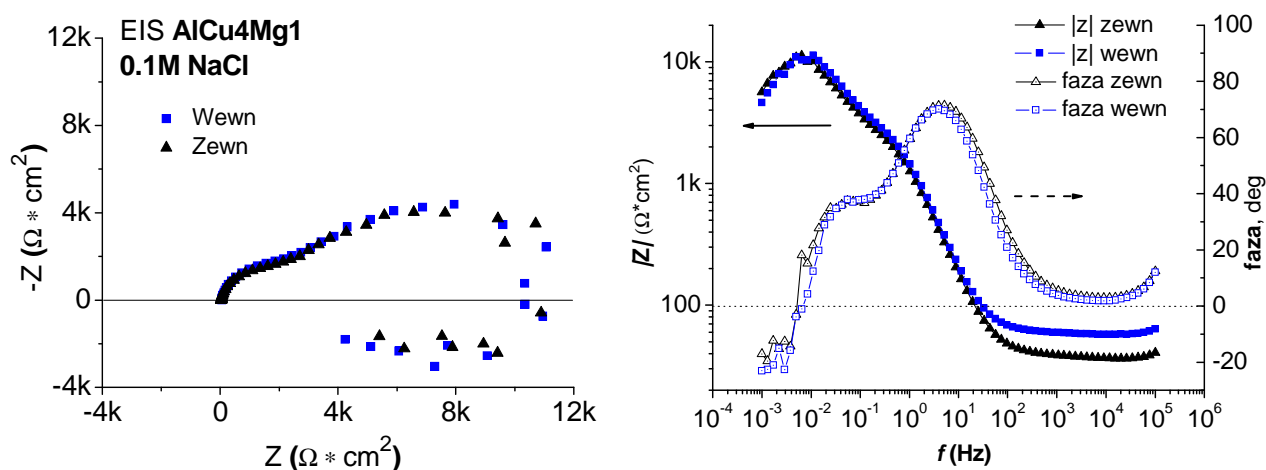


Rys. 2.7. Fotografie wykonane za pomocą mikroskopu optycznego przedstawiające stan mikrostruktury dla próbek pobranych z wlewka dla stopu 2017: (a) – próbka wewnętrzna; (b) – próbka zewnętrzna oraz stopu 5052: (c) – próbka wewnętrzna; (d) - próbka zewnętrzna. Powierzchnia próbek została poddana trawieniu w 2% wodnym roztworze kwasu fluorowego HF.

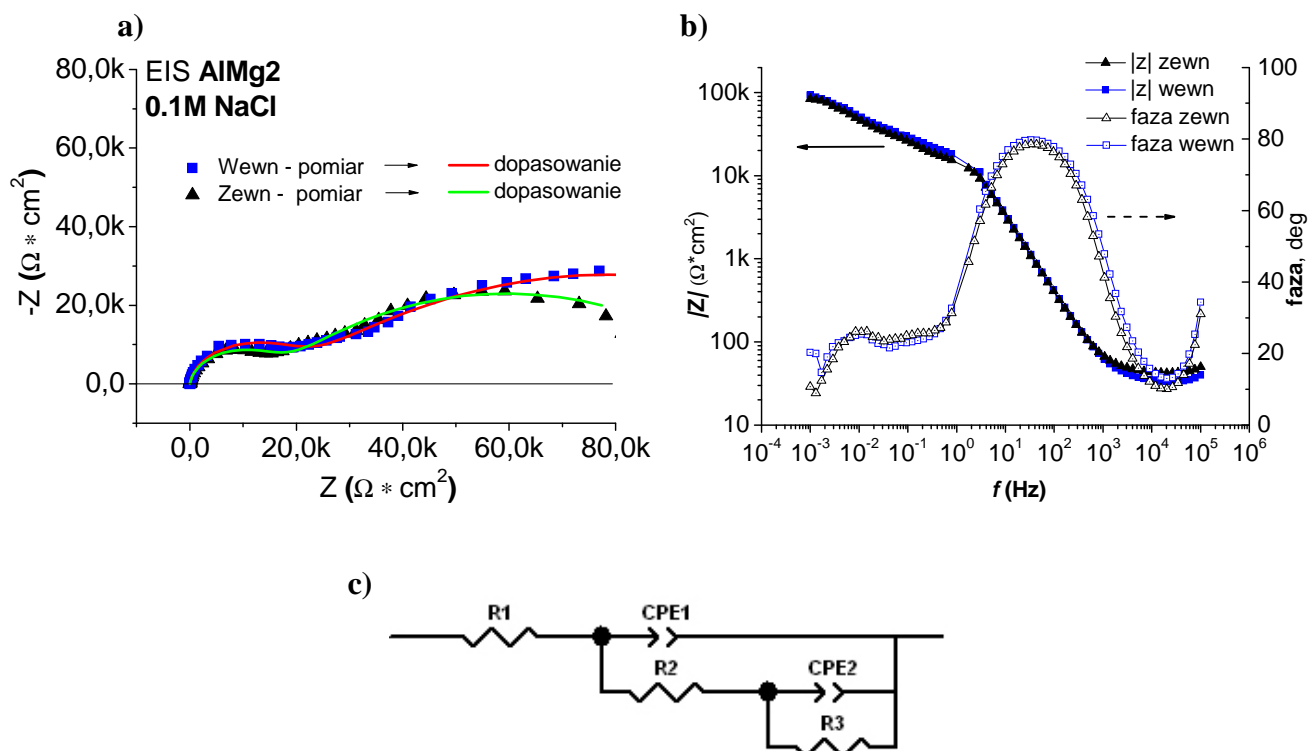
Pomiary impedancyjne dla wszystkich próbek wykonywano przy potencjale korozyjnym (warunki podane zostały w rozdziale 4.3.2). Czas oczekiwania na stabilną wartość potencjału korozyjnego wynosił zwykle około 2 godzin po mechanicznym polerowaniu powierzchni próbek. Zatem pomiary EIS świeżo wypolerowanych próbek wykonywano po dwóch godzinach ekspozycji w badanym środowisku.

Poniżej znajduje się widmo Nyquista (rys. 3.7(a)) oraz Bodego (rys. 3.7(b)) dla próbek stopu 2017 w środowisku 0,1M NaCl. Analogicznie na rys. 4.7(a) oraz (b) przedstawiono widma dla próbek stopu 5052. Rozpatrując miejsce pobrania próbki, wyniki pomiarów EIS wskazują, że dla obu stopów nie ma znacznej rozbieżności w zachowaniu elektrochemicznym na granicy faz film/elektrolit. Zarówno dla próbek z wewnętrznej części wlewka (niebieskie kwadraty) jak i zewnętrznej (czarne trójkąty) przebieg widm pokrywa się. Natomiast

rozpatrując zachowanie poszczególnych stopów, wyraźnie widać, że dla próbki stopu 2017 (rys. 3.7(b)) moduł impedancji osiąga znacznie niższe wartości (5 do 10 razy w zakresie niskich i średnich częstotliwości) niż dla próbki stopu 5052 (rys. 4.7(b)). Oznacza to słabszą odporność warstwy tlenkowej dla stopu 2017 w środowisku 0,1M NaCl. Dowodem na większą podatność filmu na atak korozyjny dla stopu z miedzią są też negatywne wartości kąta fazowego oraz spadek wartości modułu impedancji (pętla indukcyjna) w zakresie niskich częstotliwości związana wg literatury z procesami adsorpcji lub rozwoju korozji wżerowej [134–138]. Na widmach zarejestrowanych dla stopu AlMg2 w wodnym roztworze chlorku sodu, rys. 4.7(a) widoczne są dwie pętle pojemnościowe, co sugeruje, że proces korozji zachodzi dwuetapowo. W tym przypadku dopasowano następujący elektryczny obwód zastępczy, rys. 4.7(c). Model ten zawiera dwie stałe czasowe związane z obecnością warstwy pasywnej i narastaniem w czasie warstwy produktów korozji. W celu charakteryzowania niejednorodnej granicy faz metal/elektrolit wprowadzono do elektrycznego obwodu zastępczego element stało fazowy CPE. Impedancję elementu stało fazowego Z_{CPE} podaje wzór (1.7), gdzie stała T jest związana zarówno z właściwościami powierzchni jak i form elektroaktywnych, $j\omega$ jest zmienną zespoloną sygnału zmiennoprądowego AC, natomiast P jest wykładnikiem potęgowym CPE. Wykładnik potęgowy P elementu stało fazowego CPE może przyjmować wartości od -1 do 1. Jeśli wartość P jest bliska 1 to CPE zachowuje się jak kondensator (właściwości pojemnościowe), P bliskie zero, to CPE zachowuje się jak rezystor, $P=0,5$ wtedy zachodzi dyfuzja, natomiast jeśli P jest bliskie -1 wtedy CPE ma właściwości indukcyjne. Porównując wartości (tabela 1.7) brak jest istotnych różnic dla obu próbek. Wartości $CPE1-P$ równe 0,98 wskazują jednoznacznie na właściwości pojemnościowe warstwy pasywnej, natomiast wartości $CPE2-P$ bliskie 0,7 sugerują, że zachodzi dyfuzja jonów przez warstwę produktów korozji. Wyższe wartości oporów R_2 i R_3 dla próbki wyciętej z wewnętrznej części wlewka mogą sugerować, że próbka ta może wykazywać wyższą odporność na korozję w roztworze zawierającym jony chlorkowe.



Rys. 3.7. Widmo Nyquista - (a) oraz widma Bodego – (b) dla próbek stopu 2017 w środowisku 0,1M NaCl wyciętych z wewnętrznej i zewnętrznej części wlewka.



Rys. 4.7. (a) - widma Nyquista (wraz z dopasowaniem obwodu zastępczego) i (b) – widma Bodego otrzymane w wyniku pomiarów impedancyjnych dla próbek stopu 5052 (AlMg2) w środowisku 0,1M NaCl wyciętych z wewnętrznej (niebieskie kwadraty) i zewnętrznej (czarne trójkąty) części wlewka oraz (c) – obwód zastępczy.

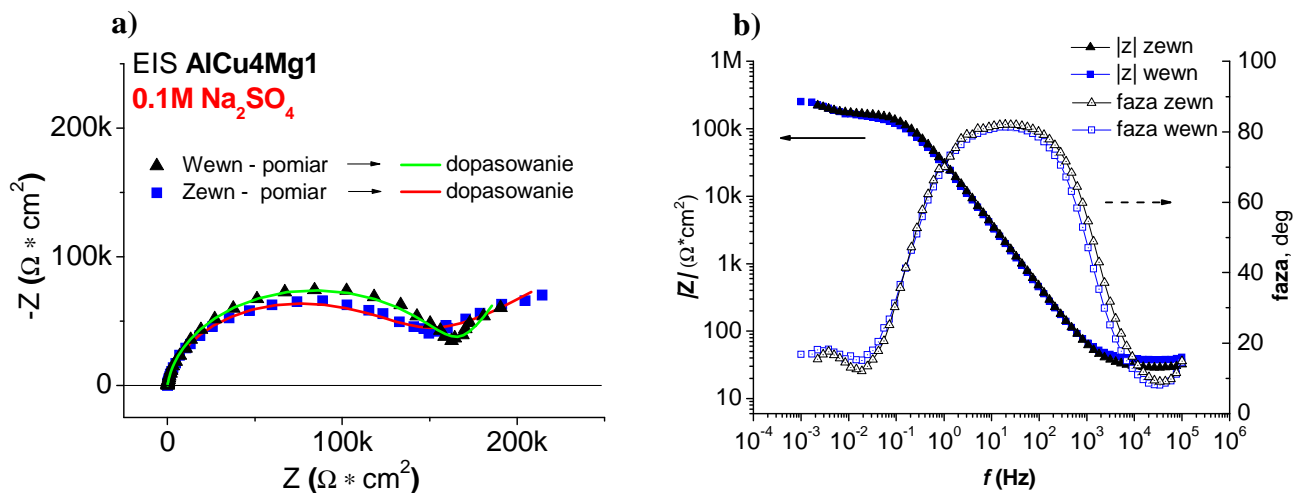
$$Z_{CPE} = \frac{1}{[T(j\omega)^P]} \quad (1.7)$$

Tab. 1.7. Wartości symulowane dla elementów z rysunku 4.7(c).

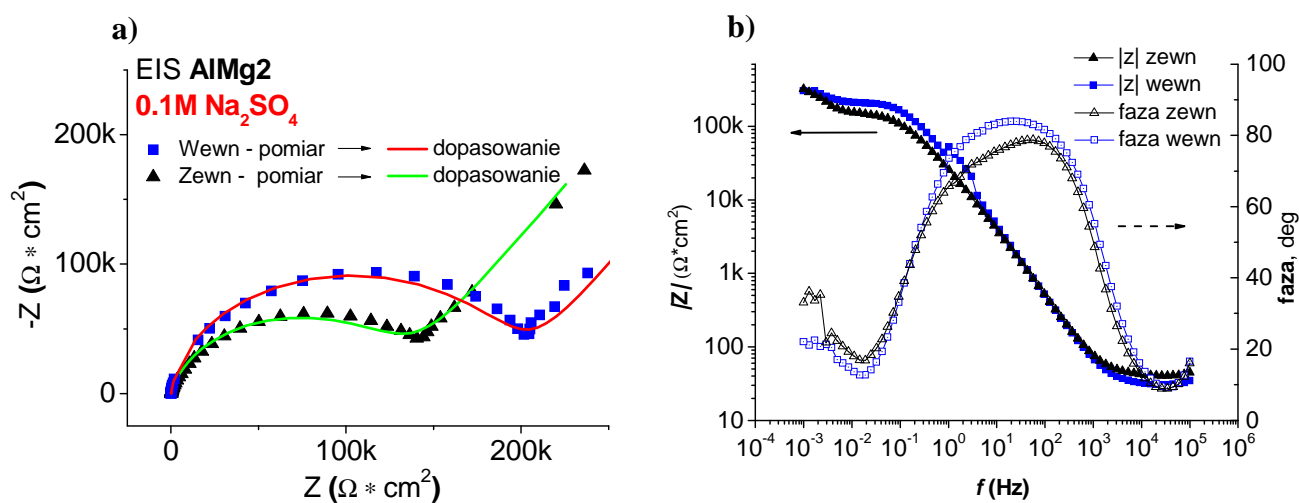
Próbka	R1 [Ωcm^2]	CPE1-T [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^P$]	CPE1-P	R2 [Ωcm^2]	CPE2-T [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^P$]	CPE2-P	R3 [Ωcm^2]
AlMg2_wew	31,5	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,98	19735	0,0001268	0,68	80235
AlMg2_zew	40,2	$6,2 \cdot 10^{-6}$	0,98	15723	0,0001211	0,69	71773

Poniżej, na rys. 5.7 oraz 6.7 przedstawiono widma EIS dla próbek stopów badanych w środowisku 0,1M Na_2SO_4 . W przypadku stopu 2017 miejsce pobrania próbek nie ma większego znaczenia, co widać na widmach impedancyjnych. Natomiast dla stopu 5052 wyniki pomiarów impedancyjnych wskazują na różne zachowanie materiału na granicy faz warstwa tlenkowa/elektrolit (rys. 6.7). Mianowicie film utworzony na próbce wewnętrznej wykazuje wyższą wartość modułu impedancji w zakresie częstotliwości ($10^{-2} - 10^0$ Hz), co wskazuje na nieco lepsze właściwości pasywacyjne tej części wlewka w obojętnym środowisku siarczanowym (rys. 6.7(b)). W tym przypadku do eksperymentalnych widm impedancyjnych dopasowano elektryczny obwód zastępczy przedstawiony na rysunku 7.7. W przypadku obu stopów AlCu4Mg1 i AlMg2 niezależnie od miejsca pobrania próbki wartości CEP1-P są bliskie jeden (tabela 2.7), co potwierdza właściwości pojemnościowe warstwy pasywnej, natomiast wartości CPE2-P zbliżające się do 0,5 wskazują na dyfuzję jonów przez warstwę tlenkową i warstwę produktów korozji. Wyższa wartość oporu R2 dla próbki wewnętrznej AlMg2, wskazuje na wyższą odporność na korozję w wodnym roztworze

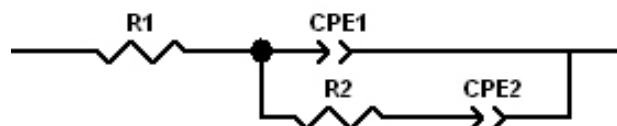
siarczanu(VI) sodu w porównaniu do próbki wyciętej z zewnętrznej części wlewka. Rozpatrując poszczególne stopy, technika EIS wykazała niewielkie różnice w własnościach dielektrycznych warstwy pasywnej, na korzyść stopu 5052, gdzie moduł impedancji w zakresie niskich częstotliwości wykazuje wyższe wartości.



Rys. 5.7. (a) - widma Nyquista (wraz z dopasowaniem obwodu zastępczego) i (b) – widma Bodego otrzymane w wyniku pomiarów impedancyjnych dla próbek stopu 2017 w środowisku 0,1M Na₂SO₄ wyciętych z wewnętrznej (niebieskie kwadraty) i zewnętrznej (czarne trójkąty) części wlewka.



Rys. 6.7. (a) - widma Nyquista (wraz z dopasowaniem obwodu zastępczego) i (b) – widma Bodego otrzymane w wyniku pomiarów impedancyjnych dla próbek stopu 5052 w środowisku 0,1M Na₂SO₄ wyciętych z wewnętrznej (niebieskie kwadraty) i zewnętrznej (czarne trójkąty) części wlewka.

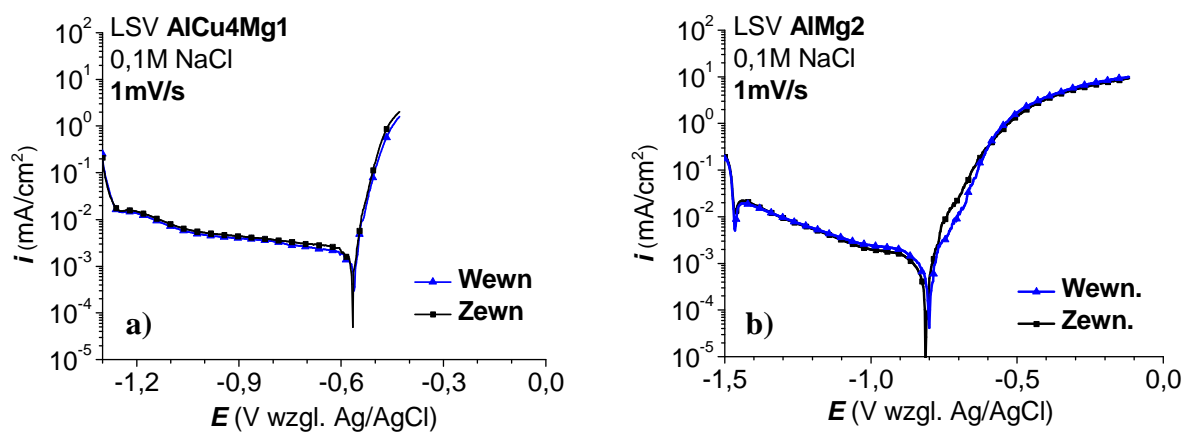


Rys. 7.7. Obwód zastępczy otrzymany dla widm z rysunków 5.7 i 6.7.

Tab. 2.7. Wartości symulowane dla elementów z rysunku 7.7.

Próbka	R1 [Ωcm^2]	CPE1-T [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^P$]	CPE1-P	R2 [Ωcm^2]	CPE2-T [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^P$]	CPE2-P
AlCu4Mg1_wew	38,4	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,92	12630	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,4
AlCu4Mg1_zew	29,2	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,92	164420	0,00019	0,65
AlMg2_wew	31,0	$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,94	192910	0,00012	0,62
AlMg2_zew	39,0	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,88	135530	0,00012	0,65

Na koniec niniejszego rozdziału należy wspomnieć, że dla próbek wewnętrznych jak i zewnętrznych wykonano także krzywe LSV w środowisku 0,1M NaCl (rys. 8.7(a) oraz (b)), gdzie nie wykazano różnicy w zachowaniu elektrochemicznym wewnętrznej i zewnętrznej części wlewka. Zarówno dla próbek stopu 2017 jak i 5052 zachowanie elektrochemiczne poszczególnych próbek nie różni się. Różnice dotyczyć będą jedynie własności pasywacyjnych stopu 5052 w środowisku 0,1M Na₂SO₄.



Rys. 8.7. Globalne krzywe polaryzacji wykonane w środowisku 0,1M NaCl dla próbek pobranych z wewnątrz (krzywa niebieska/trójkąt) i z zewnątrz (krzywa czarna/kwadrat) wlewka dla stopu: (a) – AlCu4Mg1 oraz (b) – AlMg2.

Badania przedstawione w tym rozdziale jednoznacznie wykazały, że miejsce pobrania próbki z wlewka nie ma wpływu na przebieg krzywych polaryzacyjnych obu stopów niezależnie od środowiska. Badania EIS wykazały, że wielkość ziaren, a dokładnie gęstość granic międzyziarnowych dla stopu AlMg2 ma niewielki wpływ na jego własności pasywacyjne w środowiskach zawierających jony chlorkowe i siarczanowe. Wykazano, że próbka wycięta z wnętrza wlewka posiada nieznacznie lepsze własności pasywacyjne.

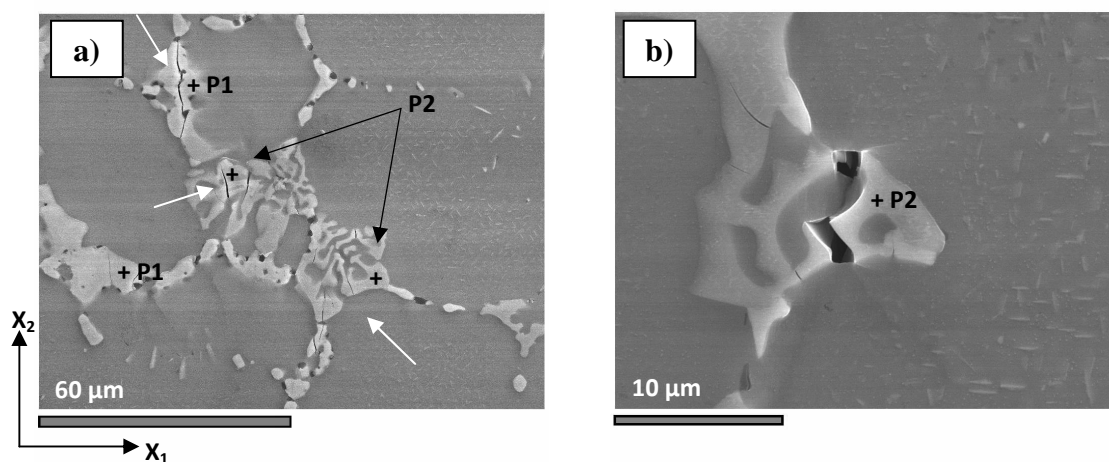
8. Zachowanie mechaniczne i elektrochemiczne stopów po odkształceniu plastycznym

Aby zbadać wpływ naprężeń mechanicznych na odporność korozyjną stopów, próbki (rys. 1.4.4(a)) zostały poddane deformacji (rozciąganie wzdłuż osi x_1). Test mechaniczny został przeprowadzony przy użyciu urządzenia z mechanizmem śrubowym umożliwiającym precyzyjne rozciągnięcie próbki (rys. 1.4.4(b)). Wartość wydłużenia (odkształcenia plastycznego) stopniowo zwiększano. Po każdym kroku, (co 2% wydłużenia), przeprowadzano obserwacje na mikroskopie elektronowym oraz za pomocą mikroskopu sił atomowych w celu stwierdzenia zmian w mikrostrukturze. Przy wartości wydłużenia 5,5% wartości początkowej próbka stopu 2017 ulegała zerwaniu. Dlatego pomiary zachowania korozyjnego zarówno dla próbek tego stopu jak i próbek stopu 5052 prowadzono przy odkształceniu 5,5% długości początkowej l_0 . Ponadto dla stopu 5052 wykonano pomiary odkształcenia plastycznego w mikroobszarach z użyciem litografii (opis znajduje się w rozdz. 4.4).

Badania zarówno globalnego jak i lokalnego zachowania elektrochemicznego prowadzono w analogiczny sposób i przy użyciu tych samych metod badawczych jak w rozdziale 6.

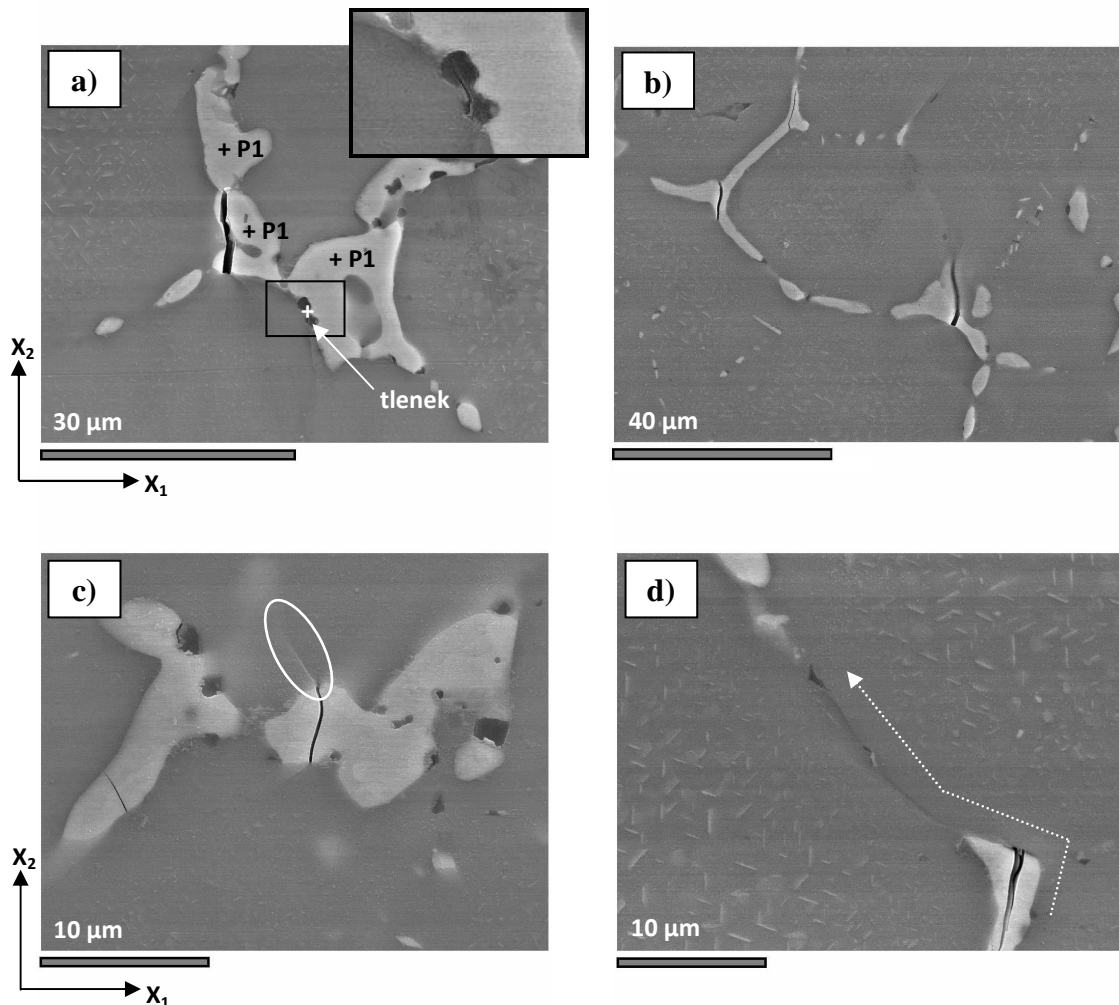
8.1. Mikrostruktura stopu 2017 po odkształceniu plastycznym

Test mechaniczny stopu rozpoczęto od 2% odkształcenia plastycznego. Przy tej wartości nie zaobserwowano żadnych zmian w mikrostrukturze. Natomiast na rys. 1.8.1 przedstawiono mikrostrukturę badanego materiału po 4% odkształcenia, gdzie widoczne są pęknięcia występujące w dwóch rodzajach wydzieli obecnych w stopie AlCu4Mg1 (typu P1 i P2) przebiegające prostopadłe do osi x_1 (kierunek działania siły). Szerokość pęknięć osiąga miejscami ponad $1\ \mu\text{m}$ (rys. 1.8.1(b)), co może mieć istotny wpływ na zachowanie korozyjne materiału [78].

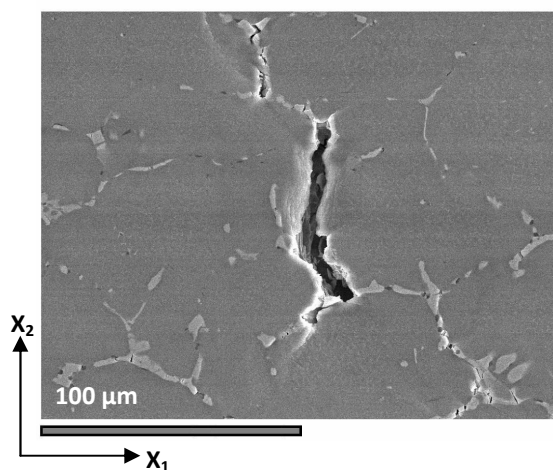


Rys. 1.8.1. Mikrostruktura stopu AlCu4Mg1 po 4% odkształcenia plastycznego: (a) - widoczne pęknięcia w dużych wydzieleniach P1 i P2; (b) - szczelina w wydzieleniu P2 (szerokość około $1,5\ \mu\text{m}$); x_1 - kierunek działania siły.

Ponadto mikropęknięcia obserwowano na granicy faz między osnową a wydzieleniami oraz w miejscach występowania tlenków (rys. 2.8.1(a), (b)). Rys. 2.8.1(c) ujawnia także pęknięcia powstające w osnowie spowodowane koncentracją naprężeń na końcu szczeliny, powstałej wcześniej w wydzieleniu. W niektórych przypadkach widać uszkodzenia osnowy przebiegające pomiędzy dwoma wydzieleniami wzdłuż granic międzyziarnowych (rys. 2.8.1(d)). Przy 5,5% odkształcenia plastycznego, ilość pęknięć występujących w wydzieleniach, na granicy osnowa/wydzielenie oraz na granicach międzyziarnowych znacząco wzrosła (rys. 3.8.1). Pęknięcia obserwowane przy wartości tego odkształcenia osiągają szerokość do $8\mu\text{m}$. Nieco powyżej wartości 5,5% odkształcenia próbka uległa zerwaniu. Zniszczenie próbki przebiegło wzdłuż granic międzyziarnowych [78].

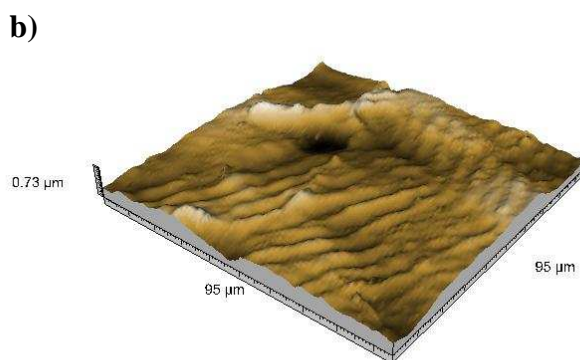
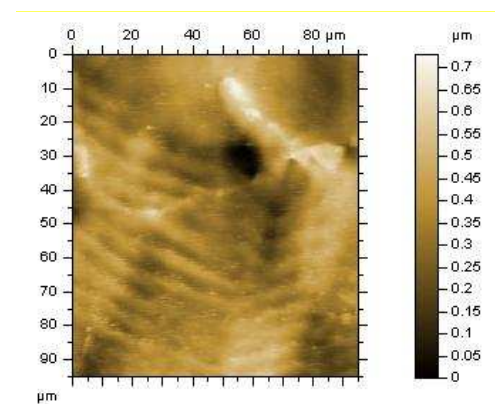
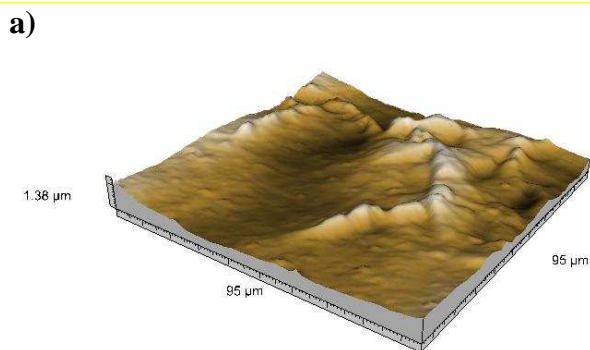
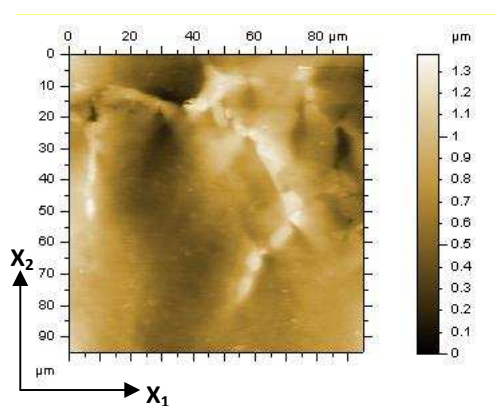


Rys. 2.8.1. Mikrostruktura stopu AlCu4Mg1 po 4% odkształcenia plastycznego: (a, b) – widoczne pęknięcia na granicy wydzielenie/osnowa oraz w tlenkach; (c) – inicjacja pęknięcia w osnowie; (d) – uszkodzenie osnowy wzdłuż granicy międzyziarnowej; x_1 – kierunek działania siły.



Rys. 3.8.1. Mikrostruktura stopu po 5,5% odkształcenia plastycznego i widoczne pęknięcie na granicy międzyziarnowej (szerokość około 8μm); x_1 – kierunek działania siły.

Rys. 4.8.1 przedstawia topografię powierzchni zdeformowanej próbki stopu AlCu4Mg1 przy 5,5% odkształcenia plastycznego. Pojawienie się tekstury powoduje wzrost chropowatości, co również będzie miało wpływ na zachowanie elektrochemiczne [87]. Nie obserwowano linii poślizgu ani pęknięć w osnowie. Brak linii poślizgu jest spowodowany obecnością w osnowie licznych drobnych wydzielen typu Al_2Cu , które blokują przemieszczanie się dyslokacji [78].

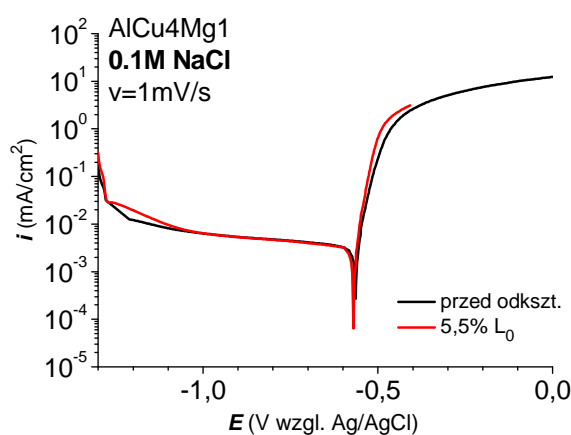


Rys. 4.8.1. Topografia powierzchni zdeformowanego stopu AlCu4Mg1: (a) – wypiętrzenie wydzielen spowodowane poślizgiem ziaren; (b) – widoczny znaczny wzrost chropowatości powierzchni.

Jak wiadomo odkształcenie plastyczne materiału w skali atomowej jest związane ze zrywaniem wiązań między sąsiednimi atomami i tworzeniem wiązań z nowymi sąsiednimi atomami. W materiałach metalicznych odkształcenie plastyczne zachodzi dzięki przemieszczaniu się dyslokacji. Obecność licznych drobnych wydzielen w osnowie stopu 2017 blokuje przemieszczenie się dyslokacji. Z kolei wydzielenia znajdujące się na granicy ziaren (P1, P2) są fazami twardymi ale kruchymi, w związku z tym łatwo pękają pod wpływem rozciągania stopu.

8.2. Korozja stopu 2017 odkształconego plastycznie w roztworze chlorku sodu i siarczanu(VI) sodu

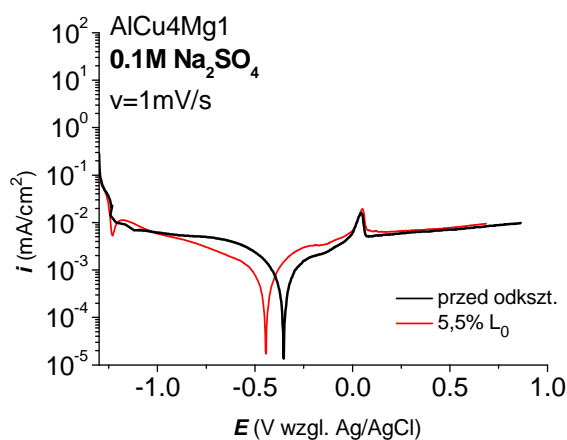
Aby stwierdzić jak wpływa odkształcenie plastyczne na zachowanie korozyjne stopu 2017 wykonano globalne krzywe polaryzacji. Potencjał początkowy wynosił $-1,3\text{V}$ wzgl. Ag/AgCl , a szybkość narastania potencjału 1mV/s . Na rys. 1.8.2 przedstawiono wyniki pomiarów. Krzywa czarna to charakterystyka dla próbki nieodkształconej, natomiast krzywa czerwona to charakterystyka dla tej samej próbki ale po odkształceniu do wartości $5,5\% l_0$. Wyniki pomiarów wskazują na bardzo niewielką zmianę w globalnej odpowiedzi elektrochemicznej materiału po odkształceniu w stosunku do materiału przed odkształceniem. Świadczy o tym niewielki wzrost gęstości prądu po stronie katodowej oraz nieco większy kąt nachylenia krzywej anodowej, świadczący o szybszym rozpuszczaniu się próbki w środowisku $0,1\text{M NaCl}$.



Rys. 1.8.2. Globalna krzywa polaryzacji przed (krzywa czarna) i po odkształceniu (krzywa czerwona) dla próbki stopu 2017 w środowisku $0,1\text{M NaCl}$.

Na rys. 2.8.2 zamieszczono globalne krzywe polaryzacji w środowisku $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Potencjał początkowy wynosił $-1,3\text{V}$ wzgl. Ag/AgCl , a szybkość narastania potencjału 1mV/s . Krzywa czarna została wykonana dla próbki przed odkształceniem, krzywa czerwona dla próbki odkształconej do wartości $5,5\% l_0$. Materiał w tym środowisku pasywyje się i nie wykazuje podatności na korozję wżerową. Niższa wartość potencjału

bezprądowego wskazuje na nieco zwiększoną aktywność materiału w środowisku siarczanowym po odkształceniu.



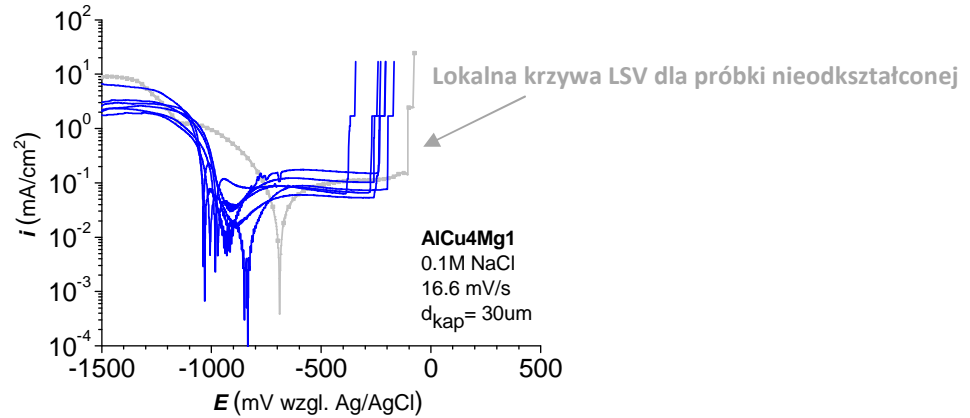
Rys. 2.8.2. Globalna krzywa polaryzacji przed (krzywa czarna) i po odkształceniu (krzywa czerwona) dla próbki stopu 2017 w środowisku 0,1M Na₂SO₄.

Różnice elektrochemicznego zachowania się stopu AlCu4Mg1 w makroskali przed i po odkształceniu plastycznym w obu roztworach są nieznaczne.

8.3. Lokalne zachowanie elektrochemiczne stopu 2017 po odkształceniu

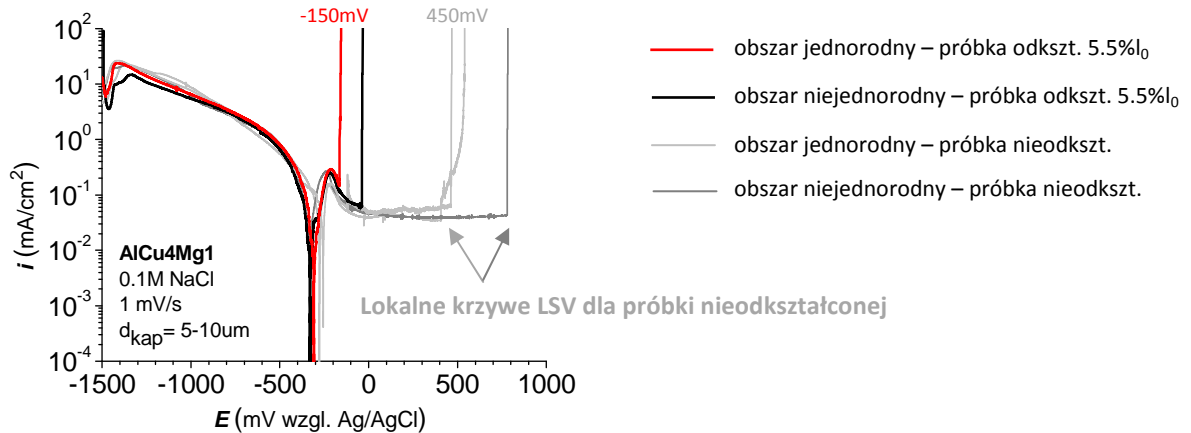
8.3.1. Mikrokorozja stopu 2017 po odkształceniu plastycznym w wodnym roztworze chlorku sodu

Analogicznie jak dla próbek przed odkształceniem, w kolejnym etapie badano lokalne zachowanie korozyjne po odkształceniu, analizując także stan mikrostruktury. Pomiarów elektrochemicznych stopu dotyczyły w pierwszej kolejności osnowy przy wartości 5,5% odkształcenia plastycznego. Do badań użyto mikrokapilary o średnicy 30 μm . Rys. 1.8.3.1 przedstawia lokalne krzywe polaryzacji uzyskane w toku tych pomiarów. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych na nie zdeformowanej powierzchni (patrz pkt. 6.2.1; rys. 2.6.2.1(b)), w tym przypadku mamy do czynienia z dużym rozproszeniem wartości gęstości prądu oraz potencjałów bezprądowego i przebicia, co wskazuje na lokalnie niejednorodne własności elektrochemiczne materiału. Potencjał bezprądowy osiągał wartości z przedziału od -1000 mV do -850 mV względem elektrody odniesienia Ag/AgCl, podczas gdy potencjał przebicia zawierał się w granicach -380 do -200 mV. Zatem te dwa parametry zostały przesunięte w kierunku katodowym dla próbki po odkształceniu plastycznym. Ponadto gęstość prądu w obszarze pasywnym osiągała wartość około 0,2 mA/cm² (w przypadku próbki po polerowaniu, gęstość prądu wynosiła 0,1 mA/cm²). To wskazuje, że powierzchnia badanego stopu aluminium po uprzednio nałożonych naprężeniach (odkształceniu plastycznemu) jest lokalnie znacznie bardziej aktywna niż po polerowaniu [78].



Rys. 1.8.3.1. Lokalne krzywe polaryzacji otrzymane dla próbki zdeformowanej w osnowie; szybkość skanowania: 16,6 mV/s; $d_{\text{kapilary}} = 30\mu\text{m}$ [78].

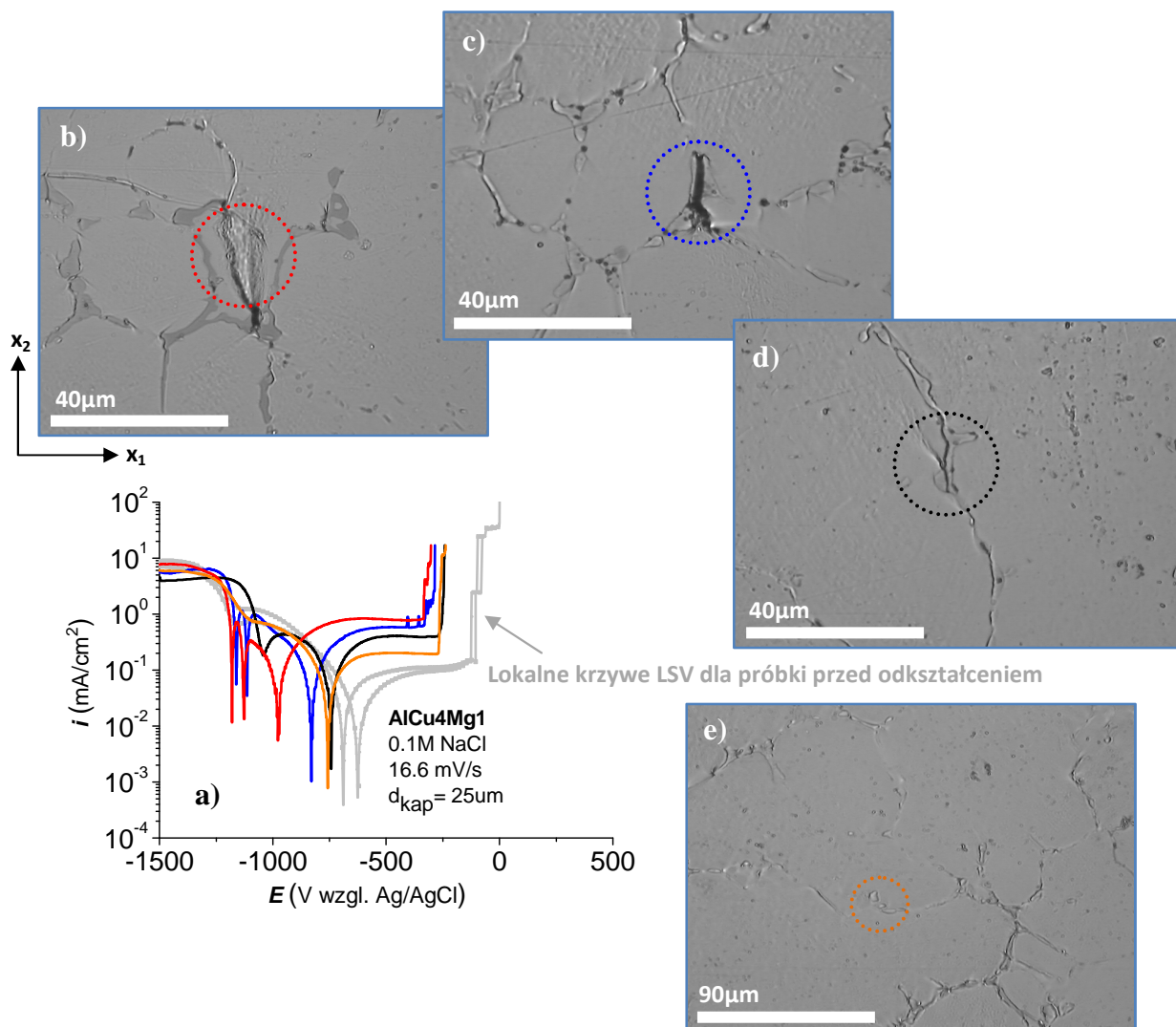
Kolejny eksperyment przeprowadzony z użyciem bardzo małych mikrokapilar (o średnicy około 5-10 μm) oraz szybkości skanowania 1mV/s w miejscach oddalonych od dużych wydzielen (zarówno w dużych jak i małych ziarnach osnowy) ujawnił znaczny spadek odporności na korozję wżerową powierzchni po deformacji (rys. 2.8.3.1). Na przykład wartość potencjału przebicia dla obszarów gdzie nie występowały drobne wydzielenia wynosi -150 mV, w przeciwieństwie do próbki polerowanej (krzywe w kolorze szarym), gdzie wartość potencjału dla tego samego mikroobszaru wyniosła 450 mV wzgl. Ag/AgCl [78].



Rys. 2.8.3.1. Lokalne krzywe polaryzacji otrzymane dla próbki zdeformowanej w osnowie blisko dużych wydzielen (obszar jednorodny; krzywa czerwona) i daleko od dużych wydzielen (obszar niejednorodny – obecne drobne wydzielenia; krzywa czarna); szybkość skanowania: 1 mV/s; $d_{\text{kapilary}} = 5-10\mu\text{m}$. Krzywe szara i czarna odpowiadają kolejno obszarowi jednorodnemu i niejednorodnemu na próbce nieodkształconej [78].

Wyniki te wykazały, że mikroobszary w których dyslokacje mogą się swobodnie przemieszczać (obszar jednorodny) są bardziej podatne na korozję wżerową niż mikroobszary z drobnymi wydzieleniami (obszar niejednorodny). Duży rozrzut wartości gęstości prądu oraz potencjałów jest widoczny także w przypadku pomiarów przeprowadzonych na dużych wydzieleniach, co pokazano za rys. 3.8.3.1. Najbardziej aktywne obszary obejmowały miejsca, gdzie doszło do znacznego odkształcenia osnowy (rys. 3.8.3.1(b)) oraz obszary

z szerokimi szczelinami w miejscach występowania wydzielań (rys. 3.8.3.1(c)). W miejscu widocznym na fotografii 3.8.3.1(b) doszło prawdopodobnie do znacznego odkształcenia plastycznego osnowy, co spowodowane jest brakiem w tym obszarze drobnych wydzielań mogących zablokować ruch dyslokacji. Należy zwrócić uwagę, że w nieco większej odległości od wydzielań (obszar z obecnymi drobnymi wydzieleniami), zniekształcenie zanika.



Rys. 3.8.3.1. Lokalne krzywe polaryzacji otrzymane dla próbki zdeformowanej w zależności od defektu - (a); (b) - widoczne znaczne odkształcenie osnowy; (c, d) – mikroszczeliny powstałe w wydzieleniu; (e) - brak uszkodzeń w wydzieleniu; szybkość skanowania: 16,6 mV/s; $d_{kapilary} = 25\mu m$ [78].

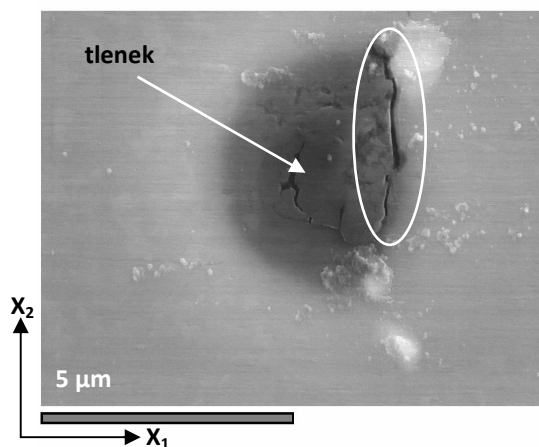
W przypadku miejsc podobnych do tych z rys. 3.8.3.1(b) z silnie odkształconą lub uszkodzoną osnową potencjał bezprądowy wynosił około -1000 mV, a gęstość prądu pasywacji 0,9 mA/cm², co stanowi pięciokrotnie wyższą wartość niż wartość prądu zarejestrowaną dla czystej osnowy po deformacji. Zwiększona aktywność będzie także spowodowana obecnością wydzielań. Potencjał bezprądowy ulegał przesunięciu w kierunku anodowym, a gęstość prądu wynosiła około 0,5 mA/cm², gdy pomiar przeprowadzono tylko w przypadku pęknięć w wydzieleniach (rys. 3.8.3.1(d)). Lokalne krzywe polaryzacji bez

defektów powierzchniowych takich jak pęknięcia czy uszkodzenia osnowy były zbliżone do tych otrzymanych na ziarnach daleko od wydzielen (rys. 3.8.3.1(e)) [78].

Lokalne badania elektrochemiczne przeprowadzone dla odkształconego plastycznie stopu 2017 nie wykazały zmian w zachowaniu korozyjnym w środowisku 0,1M Na_2SO_4 w porównaniu do stopu nieodkształconego.

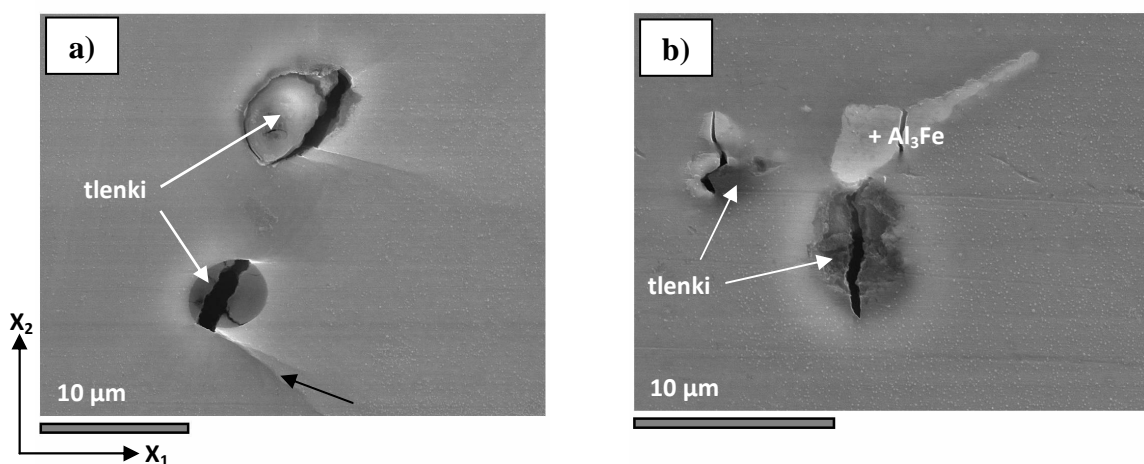
8.4. Mikrostruktura stopu 5052 po odkształceniu plastycznym

Test mechaniczny stopu AlMg2 rozpoczęto od 2% odkształcenia plastycznego. Rys. 1.8.4 ujawnia pierwsze defekty mikrostruktury występujące na granicy między tlenkiem a osnową, co wskazuje na niską wytrzymałość tych miejsc.



Rys. 1.8.4. Mikrostruktura stopu AlMg2 po 2% odkształcenia plastycznego. Widoczna szczelina na granicy tlenek/osnowa; x_1 – kierunek działania siły rozciągającej.

Wraz ze wzrostem wartości odkształcenia, pęknięcia w tlenkach stają się szersze osiągając przy 4% deformacji około 2 μm szerokości (rys. 2.8.4(a)). Ponadto widoczne są rysy przebiegające w osnowie, które dalej mogą spowodować pęknięcie.

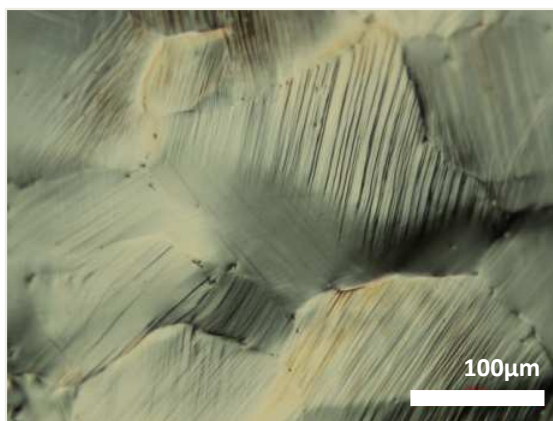


Rys. 2.8.4. Mikrostruktura stopu AlMg2 po 4% odkształcenia plastycznego: (a) – pęknięcia w tlenkach oraz inicjacja pęknięcia w osnowie; (b) – pęknięcia w wydzieleniu typu AlFeMg; x_1 – kierunek działania siły rozciągającej.

Szczeliny prostopadłe do kierunku działania siły pojawiają się także w wydzieleniach Al₃Fe (rys. 2.8.4(b)). Na rys. 3.8.4 przedstawiono fotografię z mikroskopu optycznego z widoczną powierzchnią próbki stopu 5052 po odkształceniu plastycznym

do wartości 5,5% l_0 . Przy wartości tego odkształcenia prowadzono pomiary zachowania korozyjnego.

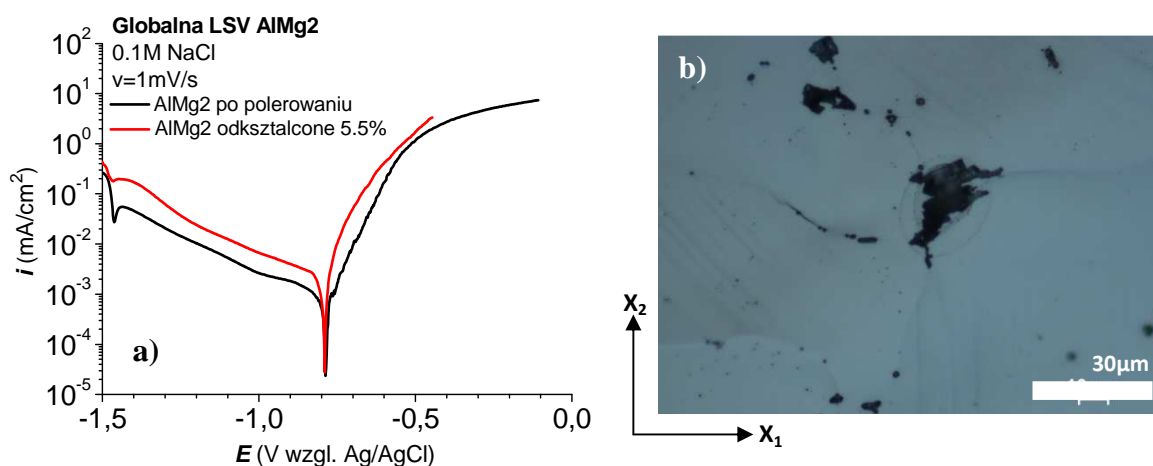
W mikrostrukturze zaszły znaczne zmiany, ujawniły się poszczególne ziarna oraz linie poślizgu o znacznym zagęszczeniu. Wysokie zagęszczenie pasm poślizgu w przeciwieństwie do stopu 2017 (obecność drobnych wydzielen w osnowie) wynika z nieobecności fazy mogącej blokować ruch dyslokacji.



Rys. 3.8.4. Optyczny obraz powierzchni próbki stopu 5052 po odkształceniu do wartości 5,5% l_0 .

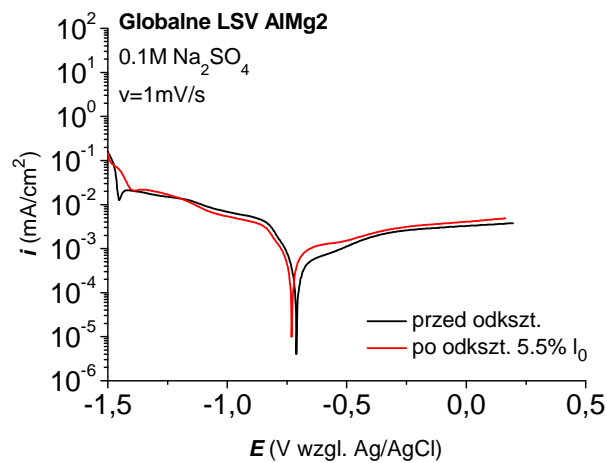
8.5. Korozja stopu 5052 odkształconego plastycznie w roztworze chlorku sodu i siarczanu(VI) sodu

Po przeanalizowaniu stanu mikrostruktury po odkształceniu materiału, wykonano globalną krzywą polaryzacji dla próbki odkształconej (rys. 1.8.5(a)). Krzywe LSV wykonane z szybkością 1 mV/s wskazują na nieco zwiększoną aktywność materiału po odkształceniu plastycznym (krzywa czerwona), o czym świadczy zwłaszcza wyższy prąd katodowy, a także zwiększona wartość prądu anodowego. Z kolei na rys. 1.8.5(b) znajduje się zdjęcie z mikroskopu optycznego na którym widoczny jest stan powierzchni stopu 5052 po wykonanej krzywej. Analogicznie jak dla próbki po polerowaniu w zakresie wysokich potencjałów anodowych zachodzi trawienie strukturalne, a także powstawanie wżerów. Trawienie strukturalne zachodzi zawsze tam gdzie występują defekty mikrostruktury [133], [139].



Rys. 1.8.5. (a) – globalna krzywa polaryzacji dla próbki stopu 5052 po odkształceniu do wartości 5,5% i_0 (krzywa czerwona); (b) – stan powierzchni po wykonaniu krzywej.

Na rys. 2.8.5 zamieszczono globalne krzywe polaryzacji w środowisku 0,1M Na_2SO_4 . Potencjał początkowy wynosił -1,5V wzgl. Ag/AgCl, a szybkość narastania potencjału 1 mV/s. Krzywa czarna została wykonana dla próbki przed odkształceniem, krzywa czerwona dla próbki odkształconej do wartości 5,5% i_0 . Materiał w tym środowisku pasywuje się i nie wykazuje podatności na korozję wżerową. Niższa wartość potencjału bezprądowego oraz podwyższony prąd anodowy wskazują na nieco zwiększoną aktywność materiału w środowisku siarczanowym po odkształceniu.



Rys. 2.8.5. Globalna krzywa polaryzacji dla próbki stopu 5052 po odkształceniu do wartości 5,5% I_0 (krzywa czerwona).

Badania elektrochemiczne w globalnej skali ujawniły nieznacznie wyższe gęstości prądów katodowych i anodowych dla stopu 5052 po odkształceniu plastycznym. W celu dokładniejszej charakterystyki korozyjnego zachowania się stopu 5052 po odkształceniu plastycznym, wykonano badania elektrochemiczne w poszczególnych mikroobszarach.

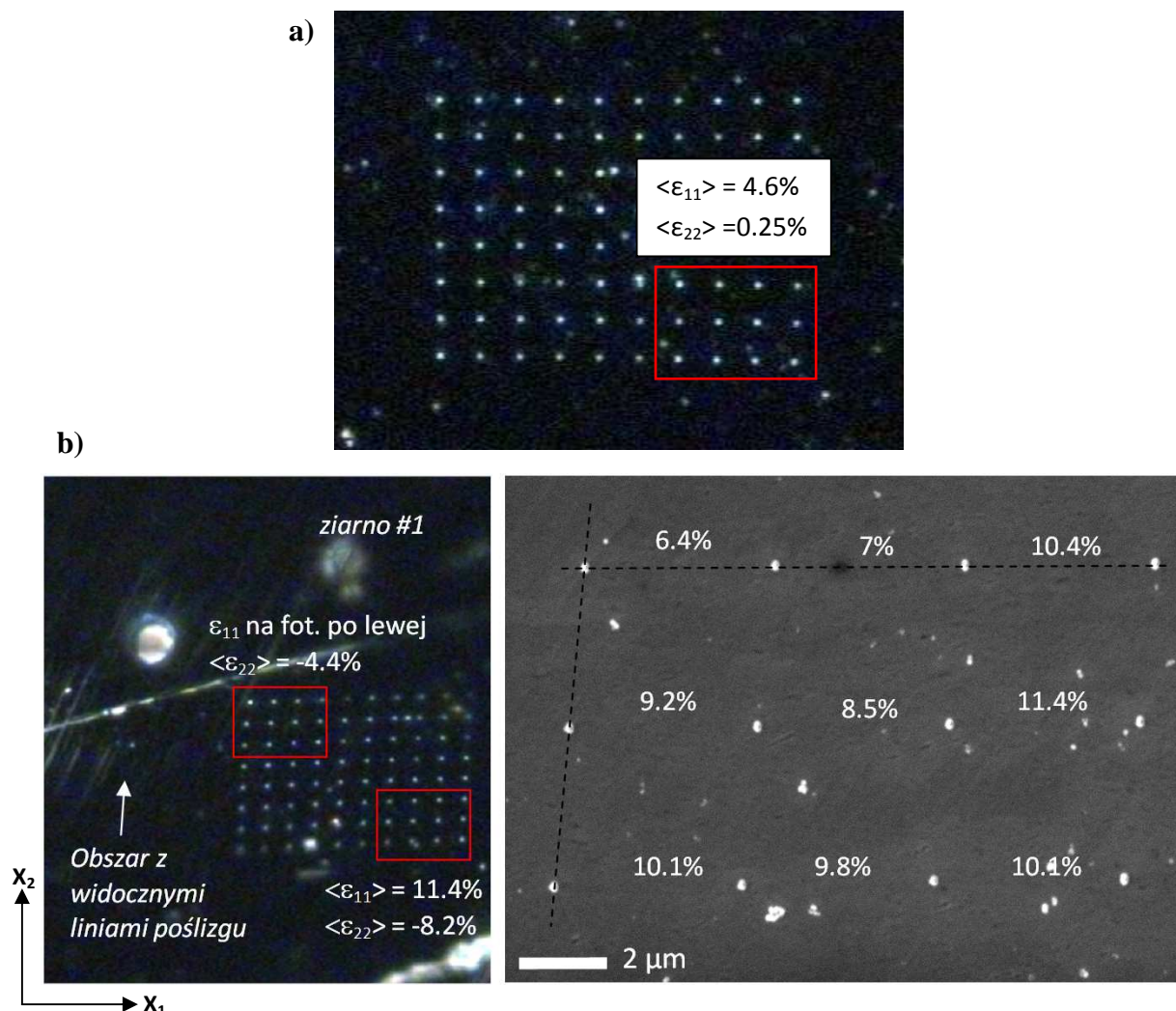
8.6. Lokalne zachowanie mechaniczne i elektrochemiczne stopu 5052 po odkształceniu

8.6.1. Analiza lokalnego zachowania mechanicznego i elektrochemicznego stopu 5052 po odkształceniu plastycznym w roztworze wodnym NaCl

Technika lokalnego mikroogniwa oraz litografia pozwoliły zbadać z dużą rozdzielczością wpływ stopnia zdeformowania mikroobszaru na lokalne zachowanie korozyjne. Analiza dotyczyła zależności między lokalnym stanem powierzchni w osnowie (tzn. na poszczególnych ziarnach) oraz na granicach międzyziarnowych - z obecnymi wydzieleniami oraz bez obecnych wydzieleni. W praktyce analiza wykonywana była w oparciu o zdjęcia z mikroskopu optycznego (w ciemnym polu) oraz obrazy wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Pomiary zachowania korozyjnego prowadzono z użyciem kapilary o średnicy $50\mu\text{m}$ [132].

Rysunek 1.8.6.1 przedstawia dwa różne obszary w osnowie o różnym stopniu odkształcenia. W miejscu gdzie nie są widoczne linie poślizgu (rys. 1.8.6.1(a); fotografia z mikroskopu optycznego wykonana w ciemnym polu) odkształcenia osiągnęły wartości pomiędzy 2% a 5%, zatem blisko wartości do jakiej została odkształcona próbka. Na rys. 1.8.6.1(a) przedstawione są wartości średnie w kierunkach ε_{11} oraz ε_{22} . Z kolei rys. 1.8.6.1(b) przedstawia ziarno z widocznymi pasmami poślizgu, gdzie notowano nawet dwukrotnie wyższe wartości odkształcenia (ponad $10\% l_0$) niż odkształcenie globalne. Rysunek 1.8.6.1(b) przedstawia zdjęcie wykonane mikroskopem optycznym w ciemnym polu (po lewej) oraz obraz SEM z obliczonymi wartościami lokalnego odkształcenia (po prawej).

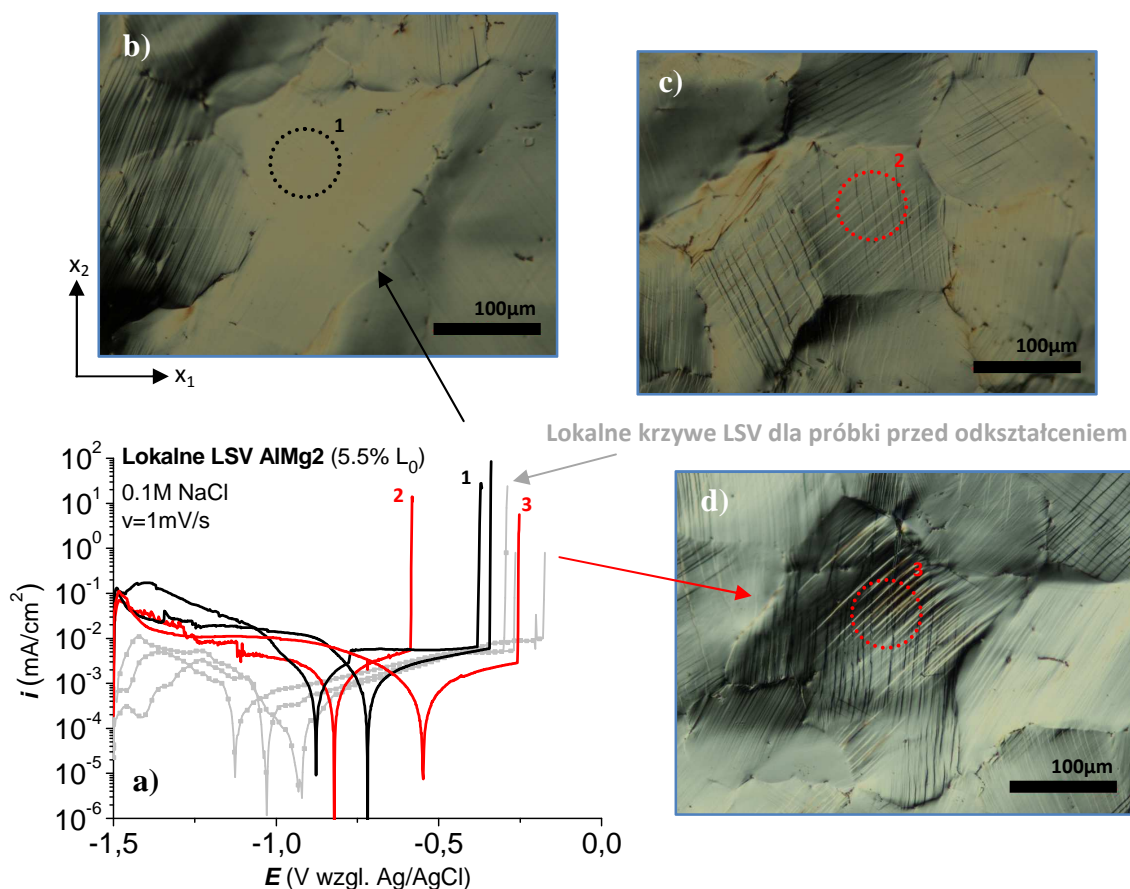
LOKALNE ZACHOWANIE MECHANICZNE OSNOWY:



Rys. 1.8.6.1. Lokalne zachowanie mechaniczne próbki stopu 5052: (a) – obraz optyczny w ciemnym polu z widocznym obszarem o niewielkim stopniu odkształcenia; (b) – obszar o dużym stopniu odkształcenia z widocznymi liniami poślizgu (obraz optyczny w ciemnym polu – po lewej; obraz SEM po prawej) [132].

Na rys. 2.8.6.1(a) zamieszczono lokalne krzywe polaryzacji wykonane z szybkością 1mV/s na ziarnach o małym jak też dużym stopniu zdeformowania. Generalnie należy zwrócić uwagę na wzrost aktywności powierzchni stopu po odkształceniu, charakteryzujący się wyższymi wartościami gęstości prądu, zwłaszcza po stronie katodowej. Podobny trend obserwowano w przypadku globalnej krzywej. W przypadku ziaren o małym stopniu zdeformowania (rys. 2.8.6.1(b); krzywe czarne 1) oprócz wyższego prądu katodowego (w wyniku tego także wyższego potencjału bezprądowego) obserwuje się nieco niższą wartość potencjału przebicia w stosunku do powierzchni polerowanej. Analogiczne zachowanie po stronie katodowej wykazały ziarna o dużym stopniu zdeformowania (z obecnymi pasmami poślizgu; rys. 2.8.6.1(c, d); krzywe czerwone), natomiast potencjały przebicia miały zróżnicowane wartości (krzywa 2 i 3), często dużo niższe niż powierzchnia polerowana. Wskazuje to na pogorszenie odporności tych obszarów na korozję wżerową.

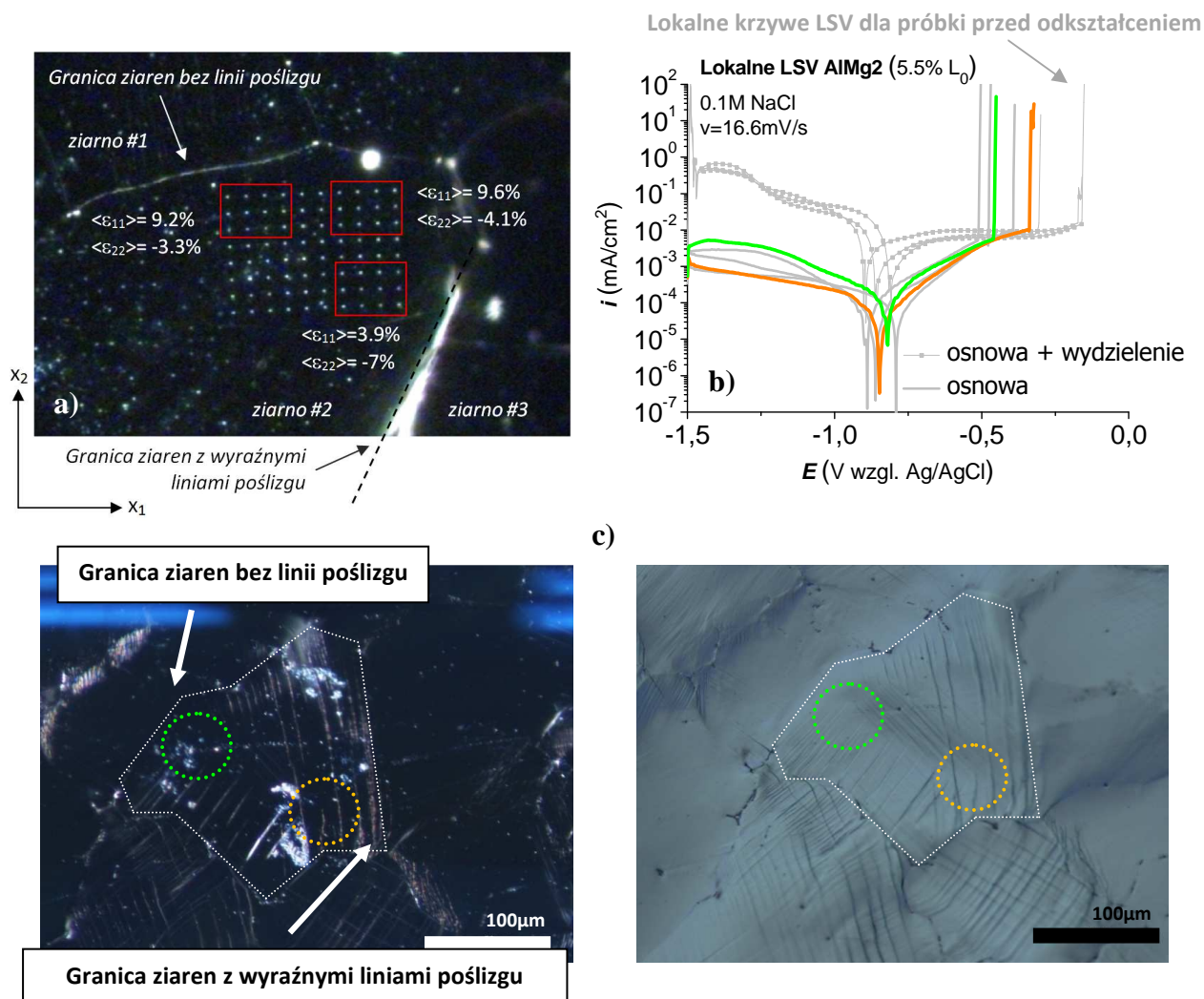
LOKALNE ZACHOWANIE ELEKTROCHEMICZNE OSNOWY:



Rys. 2.8.6.1. Lokalne krzywe polaryzacji otrzymane dla próbki zdeformowanej przedstawiające zależność zachowania korozyjnego od stopnia zdeformowania osnowy - (a); (b) – ziarno bez wyraźnej deformacji powierzchni; (c, d) – ziarna zdeformowane; szybkość skanowania: 1 mV/s; $d_{\text{kapilary}} = 50\mu\text{m}$ [132].

LOKALNE ZACHOWANIE MECHANICZNE I ELEKTROCHEMICZNE W OBSZARZE JEDNEGO ZIARNA:

Na rysunku 3.8.6.1 przedstawiono przykład, gdzie zaznaczony jest wpływ stanu powierzchni mikrostruktury na zachowanie korozyjne w obszarze jednego ziarna. Analiza stanu odkształceń za pomocą litografii ujawniła, że obszar ziarna blisko granicy międzyziarnowej (rys. 3.8.6.1(a)), gdzie nie obserwuje się płaszczyzn poślizgu wykazuje większe wartości odkształcenia w kierunku ϵ_{11} . To koresponduje ze zwiększoną aktywnością korozyjną tych obszarów ziarna, co zostało potwierdzone po wykonaniu lokalnych krzywych polaryzacji (rys. 3.8.6.1(b), krzywa zielona). Przeciwna sytuacja miała miejsce w obszarze ziarna blisko granicy międzyziarnowej z wyraźnie zaznaczonymi liniami poślizgu (krzywa pomarańczowa).

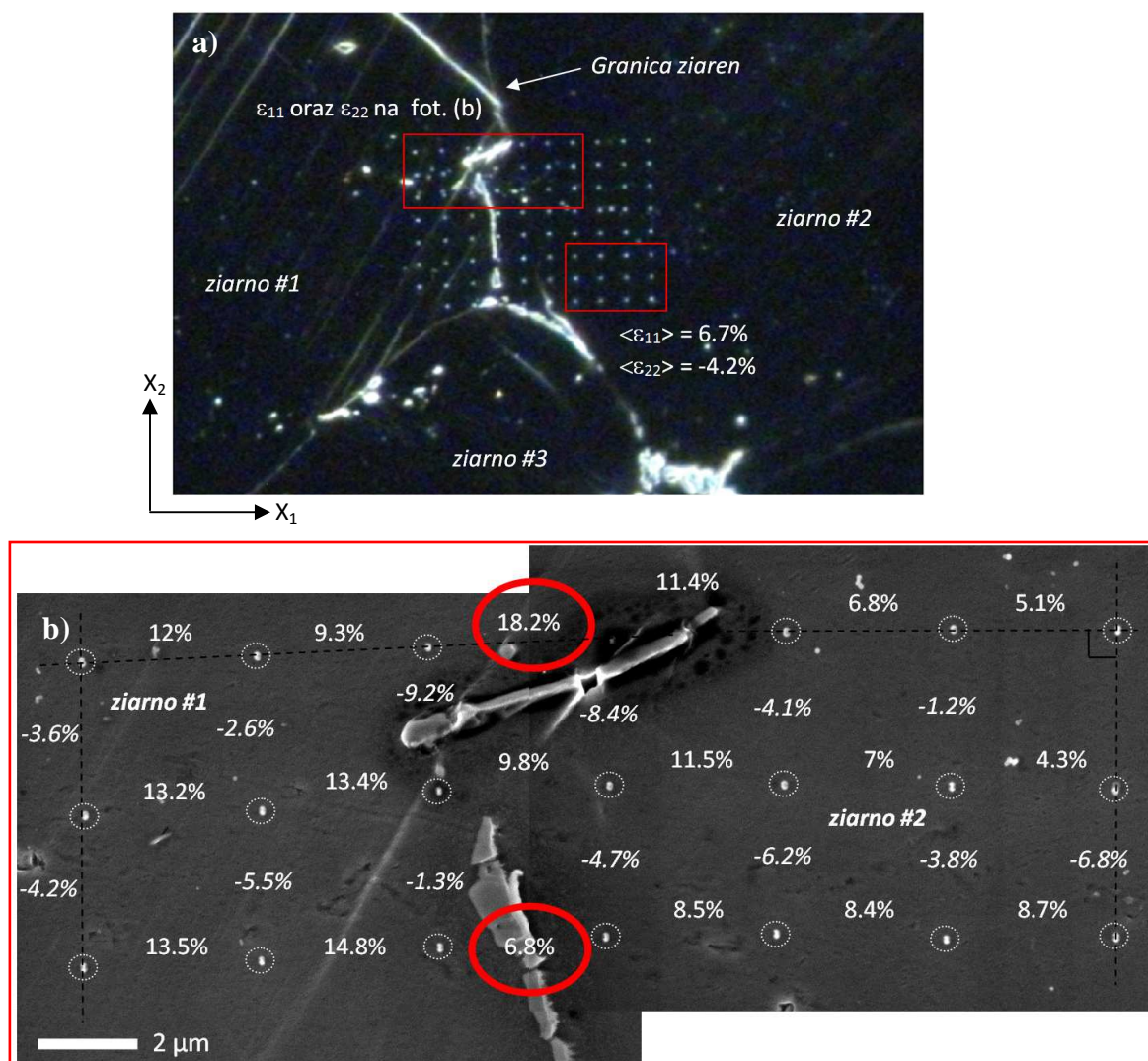


Rys. 3.8.6.1. (a) – zdjęcie optyczne w ciemnym polu z widoczną siatką ujawniającą zróżnicowany stopień odkształcenia w obszarze jednego ziarna; (b) - lokalne krzywe polaryzacji wykonane w obszarze jednego ziarna o zróżnicowanym stopniu odkształcenia (szybkość skanowania: 16,6 mV/s; $d_{\text{kapilary}} = 50\mu\text{m}$); (c) – fotografie miejsc wykonania pomiarów.

Ujawniono, że pomimo widocznych niewielkich pasm poślizgu obszar ten wykazuje mniejszą aktywność elektrochemiczną (niższa wartość prądu) oraz nieco lepszą odporność korozyjną (potencjał przebicia przesunięty w kierunku wyższych wartości). Należy zwrócić także uwagę na wartości wskaźnika ϵ_{22} , który różni się wartością w zależności od rozpatrywanego mikroobszaru. Różnice elektrochemicznego zachowania w obrębie jednego ziarna są związane z niejednorodnym odkształceniem. Wartości wskaźnika ϵ_{22} wskazują, że część ziarna wykazująca lepszą odporność na korozję ulega kompresji.

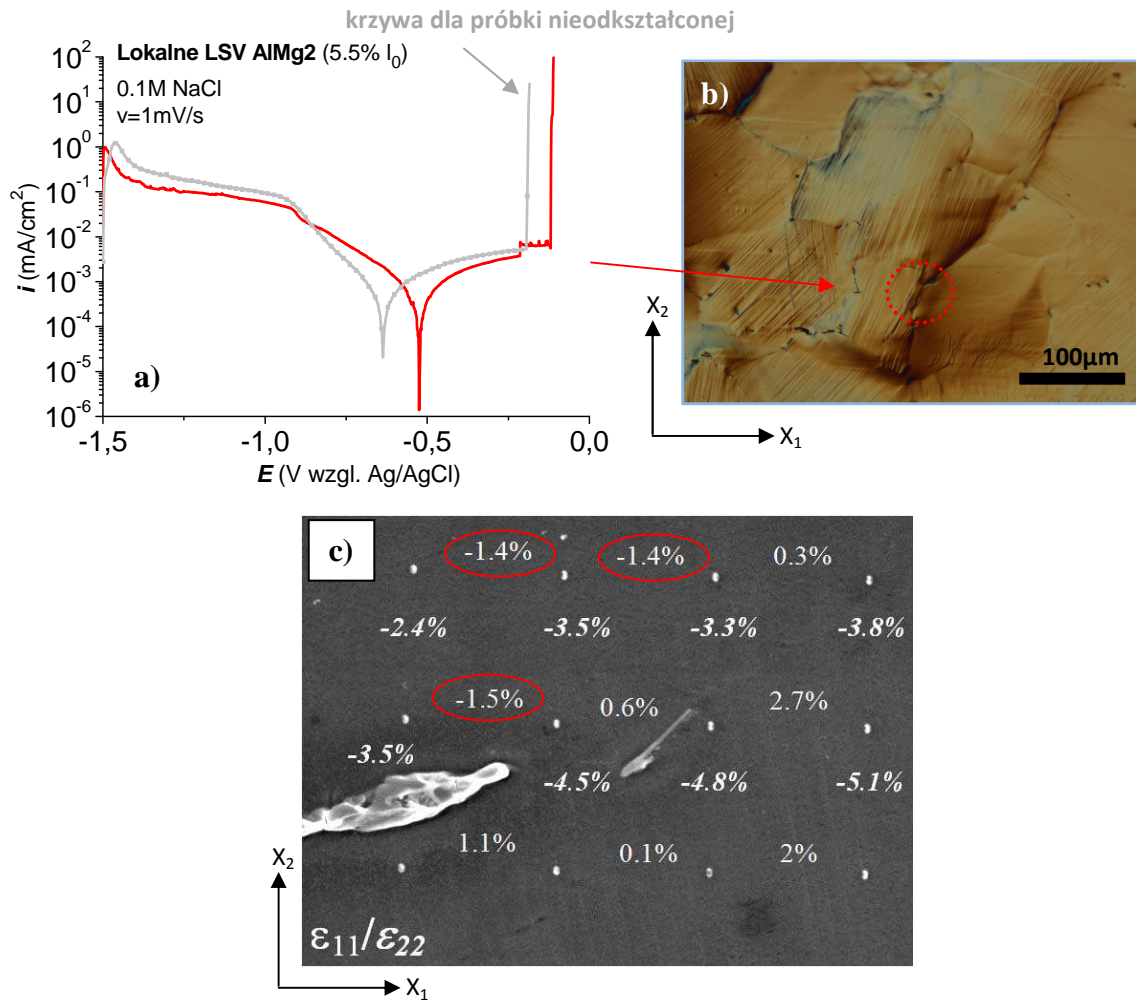
Istotnymi obszarami ze względu na zachowanie mechaniczne, a zatem korozyjne są **granice ziaren**. Dlatego kolejnym etapem było scharakteryzowanie zachowania elektrochemicznego tych miejsc. Dla odkształcenia o wartości 5,5% l_0 badano trzy konfiguracje zachowania mechanicznego materiału na granicach międzyziarnowych.

LOKALNE ZACHOWANIE MECHANICZNE GRANICY ZIAREN Z WYDZIELENIEM:



Rys. 4.8.6.1. Lokalne zachowanie mechaniczne próbki stopu 5052: (a) – obraz w ciemnym polu z widoczną siatką naniesioną na granicy ziaren z obecnym wydzielaniem; (b) – obraz SEM tego samego miejsca w obliczonych wartościach odkształcenia.

W pierwszym przypadku analizowano zachowanie korozyjne obszarów, gdzie znajdowały się wydzielania (rys. 4.8.6.1 oraz 5.8.6.1). Kształt krzywej polaryzacji zbliżony do kształtu krzywej dla powierzchni z obecnym wydzielaniem po polerowaniu wskazuje, że wydzielanie było obecne podczas badania. Pomiar ujawnił nieznaczną zmianę w odpowiedzi elektrochemicznej w stosunku do próbki nieodkształconej. Widoczny jest spadek wartości gęstości prądu, oraz przesunięcie potencjału bezprądowego w kierunku wyższych wartości, co oznacza zmniejszoną aktywność tego mikroobszaru. Litografia ujawniła, że po odkształceniu mogą występować w mikroobszarach miejsca, gdzie występuje kompresja materiału. W literaturze wykazano, że kompresja podnosi odporność na korozję [75].



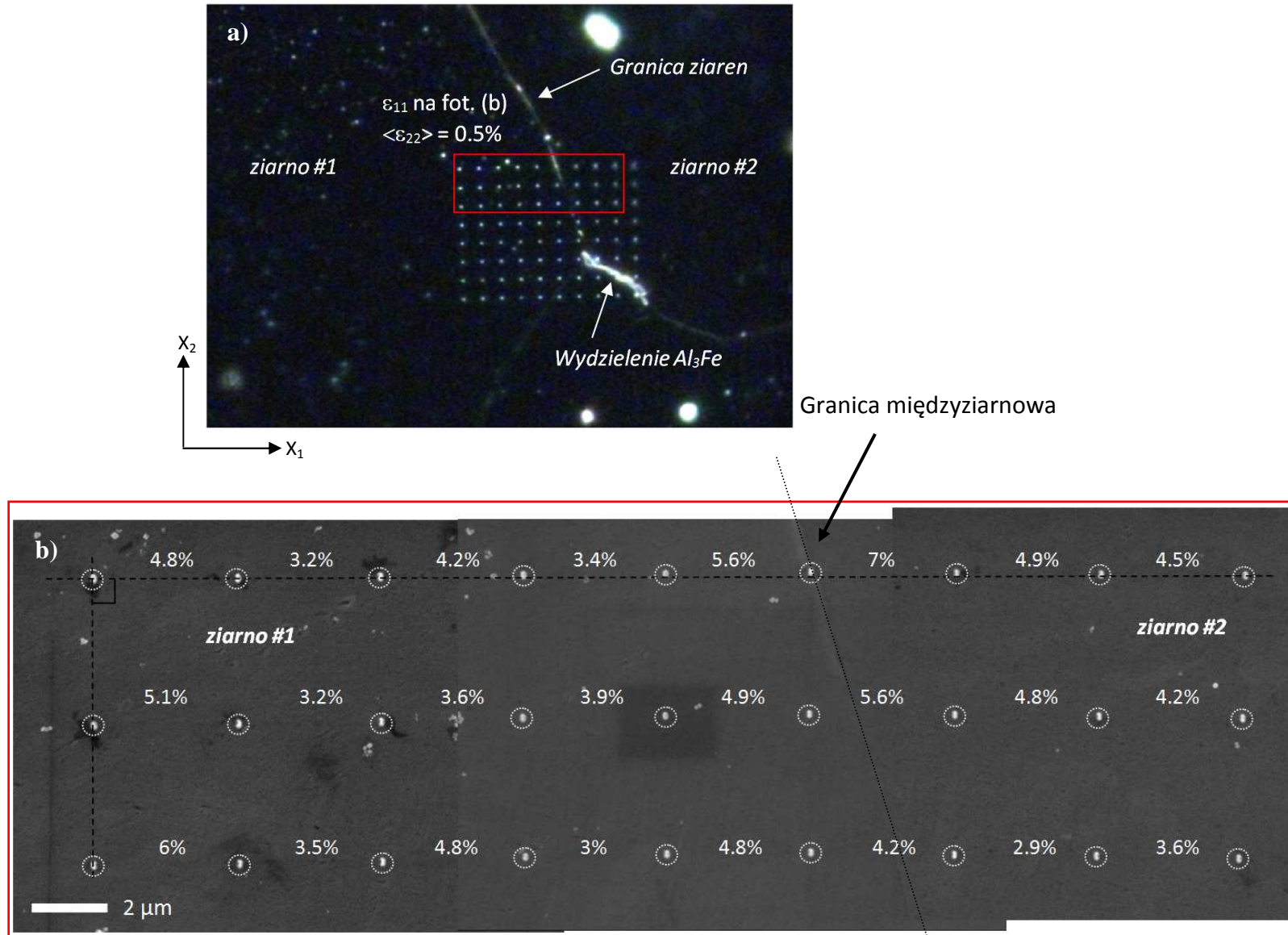
Rys. 5.8.6.1. (a) - lokalna krzywa polaryzacji wykonana na granicy ziaren z obecnym wydzieleniem Al_3Fe ; szybkość skanowania: 1 mV/s ; $d_{\text{kapilary}} = 25\mu\text{m}$; (b) – miejsce wykonania pomiaru; (c) – mikroobszar z obecnym wydzieleniem oraz polem odkształceń wokół wydzielenia, ujawniający możliwość kompresji materiału.

W przypadku małego gradientu odkształcenia na granicy ziaren (rys. 6.8.6.1) powierzchnia po obu stronach granicy ziaren pozostaje gładka, bez wyraźnie zaznaczonych płaszczyzn poślizgu. Z pomocą litografii określono, że odkształcenia na kierunku ϵ_{11} mają w znacznej większości przypadków tę samą wartość, nie przekraczającą wartości odkształcenia globalnego. Lokalne krzywe polaryzacji (rys. 8.8.6.1(a) i fot. b) dla tych miejsc, pokazują wyższą aktywność elektrochemiczną w stosunku do powierzchni po mechanicznym polerowaniu objawiającą się wyższymi wartościami prądów zarówno katodowych, jak i anodowych, oraz nieco niższymi wartościami potencjału przebicia (średnio o około 200 mV niżej niż dla powierzchni przed odkształceniem).

W przypadku bardzo dużych odkształceń obszaru na granicy międzyziarnowej obserwowano znaczny wzrost chropowatości powierzchni. Na rys. 7.8.6.1 widoczna jest granica międzyziarnowa z ekstremalnie wysokimi odkształceniami rzędu 26% , co stanowi pięciokrotną wartość odkształcenia globalnego. Potencjał przebicia dla tych obszarów był

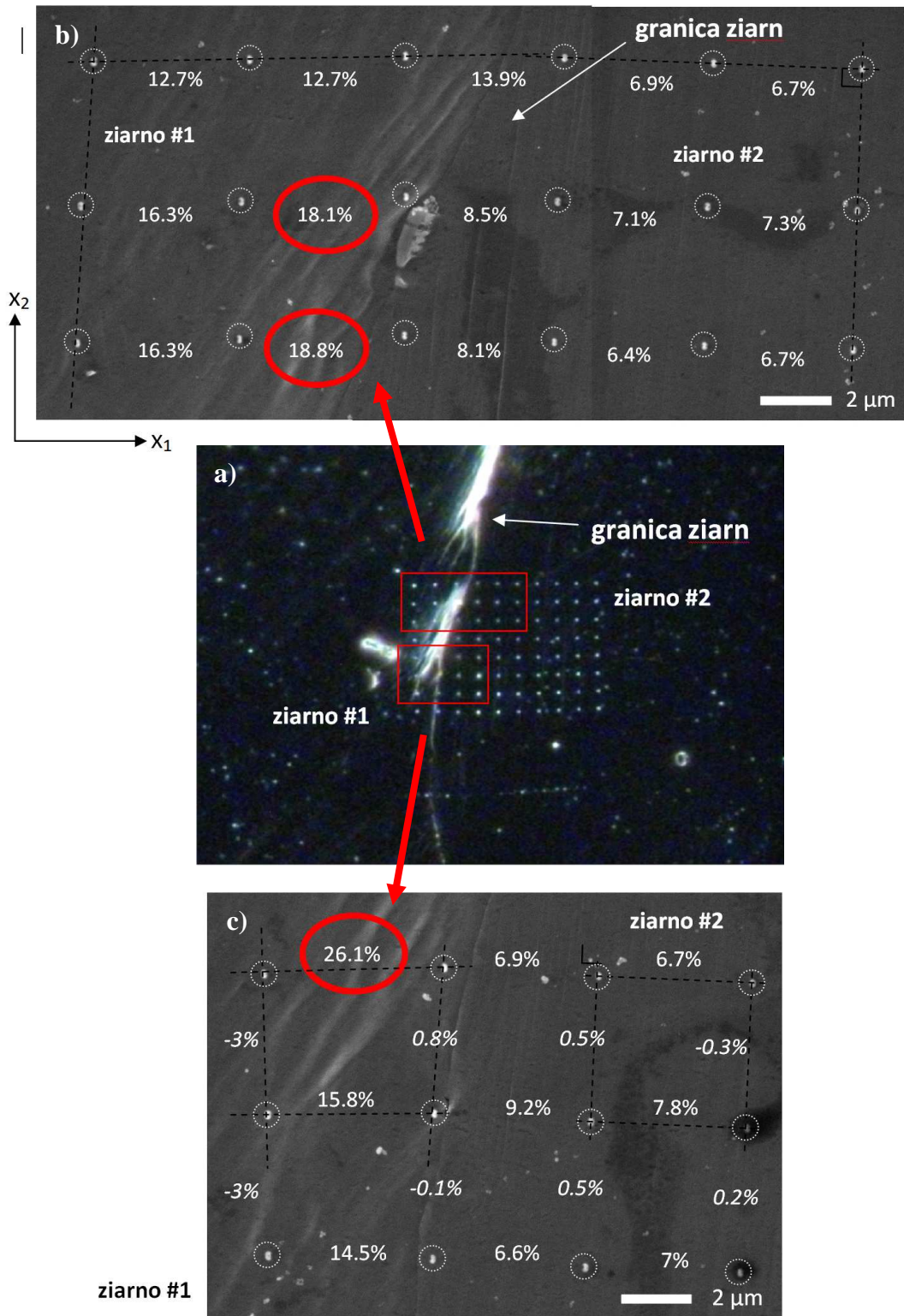
niższy i wynosił zazwyczaj od -450 mV do -350 mV wzgl. Ag/AgCl (dla próbki po polerowaniu potencjał przebicia wynosił od -300 mV do -175 mV wzgl. Ag/AgCl). Zarejestrowano także znacznie wyższe prądy katodowe, co jest związane promowaniem reakcji katodowej przez odkształcenie plastyczne.

LOKALNE ZACHOWANIE MECHANICZNE - GRANICA ZIAREN (mały gradient odkształcenia):



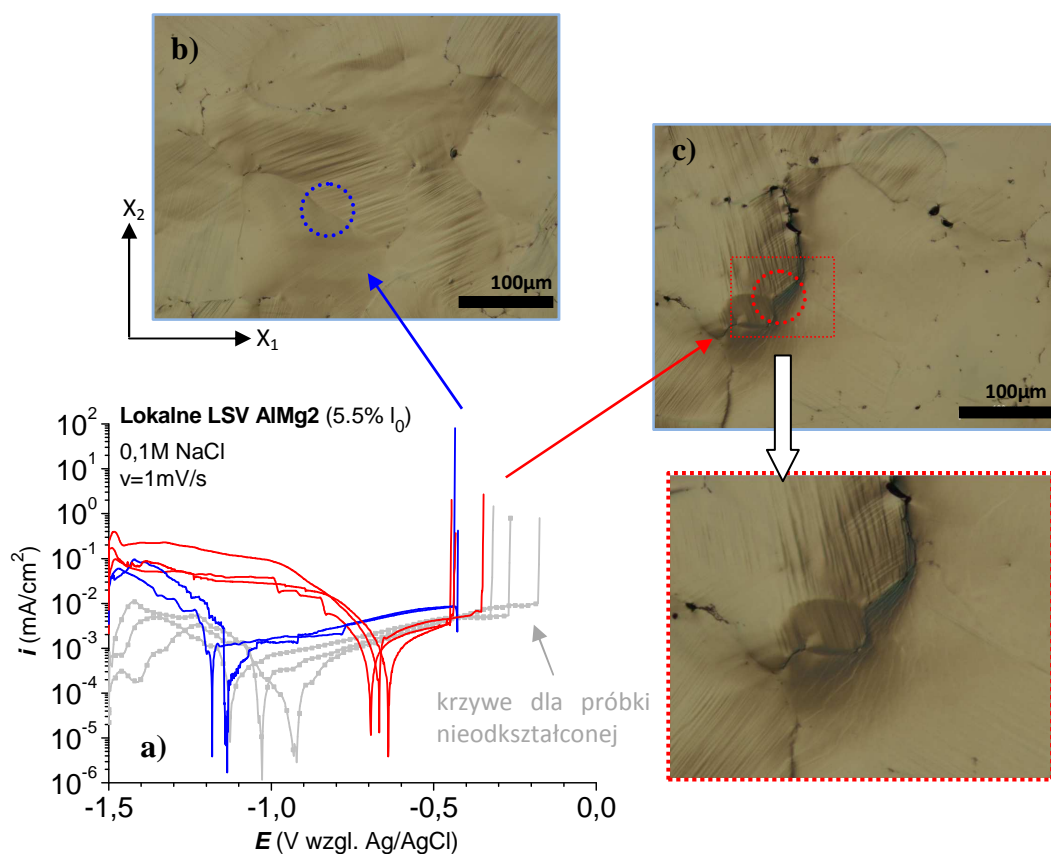
Rys. 6.8.6.1. Lokalne zachowanie mechaniczne próbki stopu 5052: (a) – obraz w ciemnym polu z widoczną siatką naniesioną na nie odkształconej granicy ziaren; (b) – obraz SEM tego samego miejsca z obliczonymi wartościami odkształcenia [132].

LOKALNE ZACHOWANIE MECHANICZNE - GRANICA ZIAREN (duży gradient odkształcenia):



Rys. 7.8.6.1. Lokalne zachowanie mechaniczne próbki stopu 5052: (a) – obraz w ciemnym polu z widoczną siatką naniesioną na granicy ziaren z dużym gradientem odkształceń; (b, c) – obraz SEM tego samego miejsca z obliczonymi wartościami odkształcenia [132].

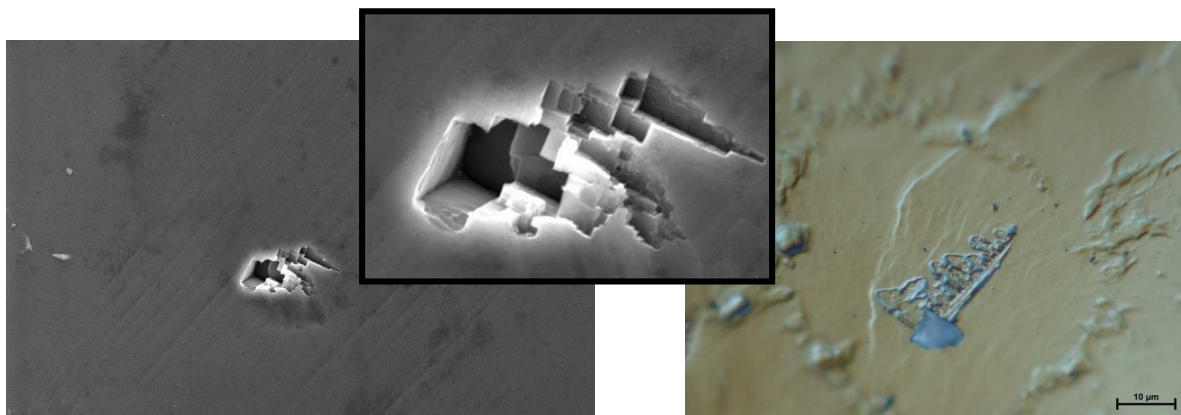
LOKALNE ZACHOWANIE ELEKTROCHEMICZNE - GRANICE ZIAREN:



Rys. 8.8.6.1. Lokalne krzywe polaryzacji otrzymane dla granic ziaren w zależności od defektu (a); (b) – granica ziaren bez widocznego gradientu odkształcenia; (c) – granica ziaren z dużym gradientem odkształcenia; szybkość skanowania: 1 mV/s; $d_{\text{kapilary}} = 50\mu\text{m}$ [132].

STAN POWIERZCHNI PO POMIARACH:

Obserwacje powierzchni osnowy po wykonaniu krzywych polaryzacji ujawniły istniejące miejscami wżery, ale przede wszystkim także charakterystyczne trawienie strukturalne (rys. 9.8.6.1). Wskazuje to na podatność odkształconego materiału na trawienie strukturalne powyżej wartości potencjału przebiccia.

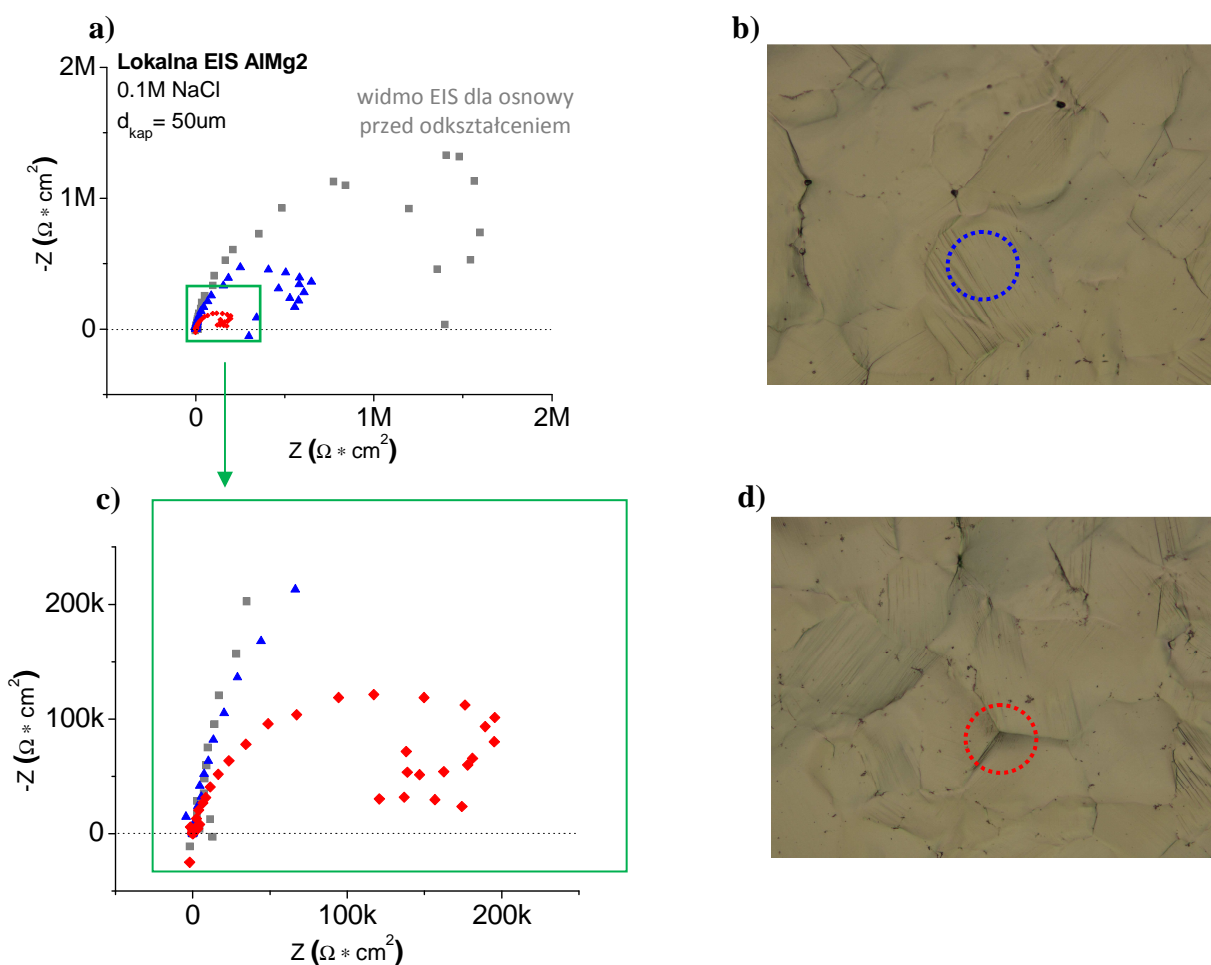


Rys. 9.8.6.1. Fotografie SEM (po lewej) oraz obraz optyczny (po prawej) osnowy po wykonaniu krzywych LSV.

8.6.1.1. Lokalne pomiary impedancyjne osnowy i granic ziaren

W przypadku stopu 5052 (który w środowisku 0,1M NaCl okazał się być bardziej stabilny – patrz lokalne pomiary OCP w 0,1M NaCl) podjęto próbę dokonania pomiaru impedancji z użyciem techniki lokalnego mikroogniwa. Na rys. 1.8.6.1.1(a) przedstawiono lokalne widma Nyquista wykonane na osnowie przed odkształceniem (szare kwadraty), na osnowie po odkształceniu (niebieskie trójkąty, fotografia miejsca pomiaru – rys. 1.8.6.1.1(b)) oraz na odkształconej granicy międzyziarnowej (rys. 1.8.6.1.1(c) oraz (d); czerwone romby).

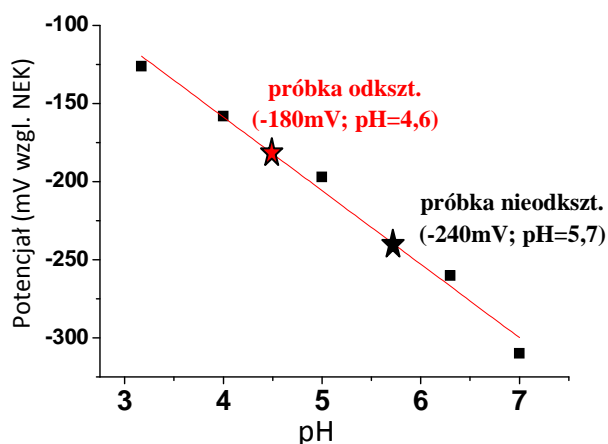
Z pomiarów wyraźnie wynika, że warstwa pasywna przed i po odkształceniu zachowuje pojemnościowy charakter. Odkształcenie plastyczne będzie powodować zmiany w lokalnych właściwościach warstwy pasywnej materiału o czym świadczy zmniejszająca się pętla pojemnościowa, która jest związana z elektrochemicznym zachowaniem się materiału w badanych warunkach. Widoczna pętla indukcyjna dla materiału odkształconego wskazuje, że powierzchnia stopu staje się podatna na procesy adsorpcji. Dla osnowy przed odkształceniem nie obserwuje się pętli indukcyjnej. Podobne wyniki osiągnięto na czystym aluminium [140].



Rys. 1.8.6.1.1. (a) – lokalne widma impedancyjne dla próbki stopu 5052 wykonane w środowisku 0,1M NaCl przy potencjale korozyjnym: szare kwadraty – EIS dla osnowy przed odkształceniem; niebieskie trójkąty – EIS dla osnowy po odkształceniu (fotografia miejsca wykonania pomiaru na rys. b); czerwone romby – EIS dla granicy między ziarnowej (rys. c i d).

8.6.1.2. Zmiany pH blisko powierzchni

Zwiększoną aktywność powierzchni stopu 5052 w środowisku chlorkowym po odkształceniu plastycznym potwierdziły pomiary stężenia jonów wodorowych blisko powierzchni materiału (rys. 1.8.6.1.2). Elektroda W/WO₃ (opis tej metody pomiarowej znajduje się w rozdziale 3.2) została umieszczona w odległości 100 μm nad zanurzoną w elektrolicie próbką. W pierwszej kolejności mierzono pH przy powierzchni próbki nieodkształconej. Badania wykazały niewielki spadek wartości pH z wartości około 6,3 (dla samego roztworu NaCl; tab. 1.4.3) do wartości około 5,7. Dla próbki odkształconej wartość pH wyniosła około 4,6. Spadek pH związany jest z silniejszym zakwaszeniem środowiska związanym z hydrolizą chlorku glinu tworzącym się w większych ilościach w przypadku próbki po odkształceniu plastycznym.



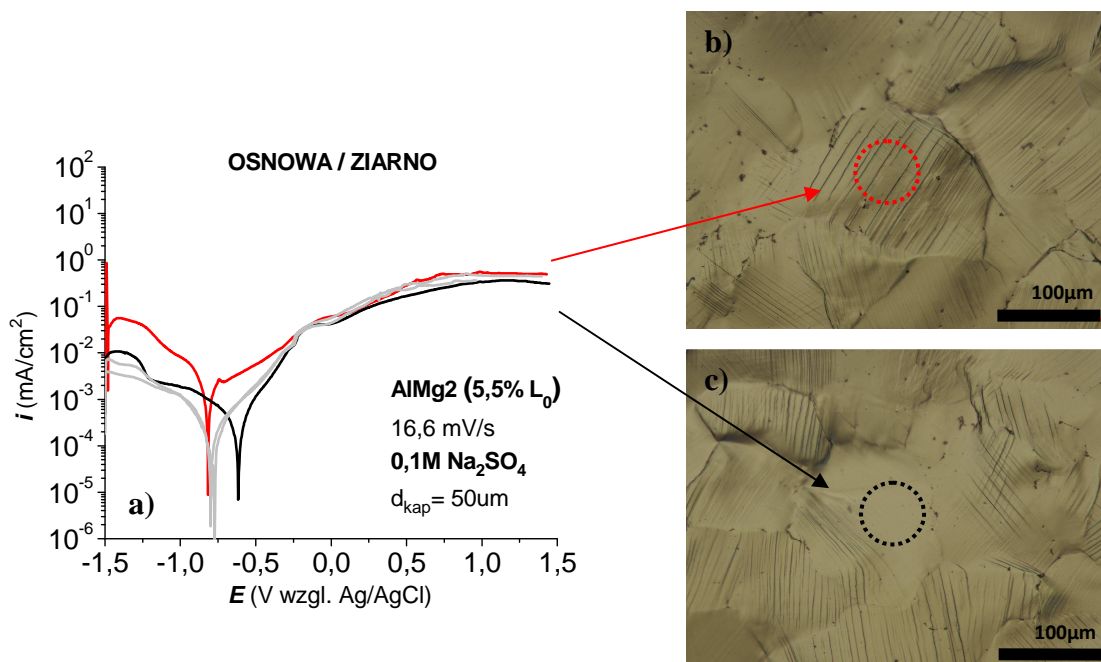
Rys. 1.8.6.1.2. Krzywa kalibracyjna elektrody W/WO₃ (zależność potencjału elektrody W/WO₃ od wartości pH roztworu) wraz z naniesionymi wartościami zmierzonymi blisko powierzchni próbki nieodkształconej oraz odkształconej zanurzonych w środowisku 0,1M NaCl.

8.6.2. Mikrokorozja stopu 5052 po odkształceniu plastycznym w wodnym roztworze siarczanu(VI) sodu

W odniesieniu do analizy lokalnego zachowania mechanicznego stopu 5052 przeprowadzono także pomiary w obojętnym środowisku siarczanowym jakim jest 0,1M Na₂SO₄. Generalnie stop 5052 nie wykazał bardzo znacznych zmian jeśli chodzi o zachowanie korozyjne po odkształceniu w tym środowisku.

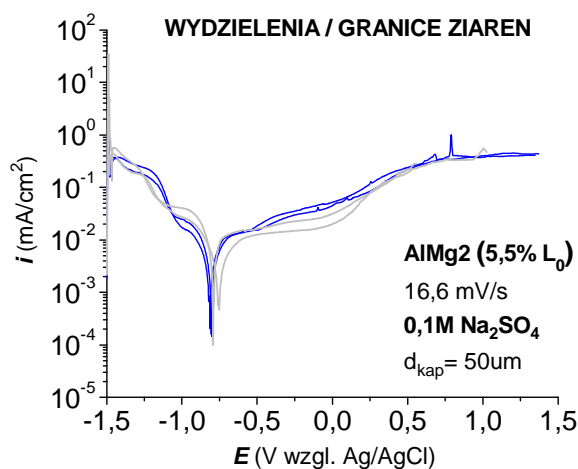
Na rysunku 1.8.6.2(a) zamieszczono najbardziej skrajne przypadki lokalnych krzywych polaryzacji wykonanych na osnowie po odkształceniu próbki do wartości 5,5% I₀. Szybkość narastania potencjału wynosiła 16,6 mV/s. W przypadku tego środowiska wpływ odkształcenia zaznaczył się zwłaszcza po stronie katodowej, gdzie w zależności od stopnia

deformacji osnowy (rys. 1.8.6.2(b) oraz c) intensywność reakcji redukcji będzie mniejsza bądź większa. Świadczą o tym wartości gęstości prądów. Strona anodowa wskazuje, że zachowanie zarówno ziaren mocno odkształconych, jak i tych bez widocznych płaszczyzn poślizgu, nie odbiega w znaczny sposób od zachowania osnowy przed odkształceniem (krzywa w kolorze szarym).



Rys. 1.8.6.2. (a) - lokalne krzywe polaryzacji dla próbki stopu 5052 w środowisku 0,1M Na₂SO₄, (b, c) – fotografie optyczne z zaznaczonymi miejscami wykonania pomiarów.

Z kolei kształt lokalnych krzywych LSV wykonanych na granicach międzyziarnowych wskazuje na brak zmian zachowania korozyjnego materiału w środowisku 0,1M Na₂SO₄ po odkształceniu plastycznym (rys. 2.8.6.2).



Rys. 2.8.6.2. Lokalne krzywe polaryzacji dla próbki stopu 5052 w środowisku 0,1M Na₂SO₄.

8.7. Podsumowanie rozdziału 8

Celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale było określenie wpływu odkształcenia plastycznego badanych stopów na ich zachowanie elektrochemiczne. W pierwszej kolejności badano zmiany w mikrostrukturze po odkształceniu i tu należy zwrócić uwagę na różne zachowanie mechaniczne badanych stopów aluminium. Na powierzchni stopu 2017 przy odkształceniu 5.5% praktycznie nie obserwowano dużych zniekształceń powierzchni (linii poślizgu), co jest spowodowane heterogeniczną budową osnowy (obecność drobnych, twardych wydzielen wzbogaconych w miedź). Obserwowano natomiast uszkodzenia (mikroszczeliny) na granicach ziaren z obecnymi dużymi wydzieleniami, oraz miejscami wynikające z tego uszkodzenia (odkształcenia) osnowy. Z kolei w osnowie stopu 5052 ujawniły się płaszczyzny poślizgu (brak fazy, która mogłaby blokować ruch dyslokacji), powodując znaczną deformację mikrostruktury w skali mikro, a także zwiększając chropowatość powierzchni. W miejscach gdzie znajdowały się wydzielenia oraz tlenki również obserwowano mikroszczeliny. Ponadto przy pomocy litografii dokonano pomiaru odkształcenia w skali mikro.

Kolejnym etapem było badanie zachowania elektrochemicznego odkształconych próbek i porównanie z zachowaniem materiału przed odkształceniem.

Globalne krzywe polaryzacji dla stopu 2017 w środowisku chlorkowym nie wykazały znaczących zmian w zachowaniu korozyjnym stopu, zaś w środowisku siarczanowym obserwować można nieco zwiększoną aktywność materiału (niższa wartość potencjału bezprądowego). Bardziej czuła metoda jaką jest EMT pozwoliła określić, że lokalnie największą aktywność wykazały granice ziaren, czyli obszary gdzie występowały znaczne uszkodzenia. Lokalne krzywe polaryzacji wykonane z szybkością 1mV/s ujawniły także zwiększoną podatność osnowy na korozję wżerową.

Z kolei stop 5052 w środowisku chlorkowym wykazał zwiększoną aktywność elektrochemiczną (po stronie katodowej i anodowej) zarówno globalnie jak i lokalnie. Użyta technika litografii za pomocą której zmierzono lokalne odkształcenia pozwoliła na wyjaśnienie zależności między lokalnym zachowaniem korozyjnym a zmianami na powierzchni materiału. Zwiększona aktywność objawiała się także spadkiem wartości pH roztworu elektrolitu blisko powierzchni próbki odkształconej w stosunku do próbki nieodkształconej. Nastąpił także spadek odporności na korozję wżerową po odkształceniu. W obojętnym środowisku siarczanowym jakim było 0.1M Na₂SO₄ stop 5052 (poza zwiększoną aktywnością po stronie katodowej) nie wykazał znaczących zmian w odpowiedzi elektrochemicznej po odkształceniu.

WNIOSKI

Mikrostruktura stopów

- użycie lokalnych technik badania struktury, powierzchni oraz składu chemicznego ujawniono silnie niejednorodną mikrostrukturę stopu 2017. Na granicach ziaren wykazano obecność dwóch rodzajów dużych wydzieleni, natomiast w osnowie występowały fazy wzbogacone w miedź i aluminium,
- mikrostruktura stopu 5052 dużo prostsza w porównaniu ze stopem 2017, głównie duże wydzielenia (faza Al_3Fe) występowały na granicach ziaren.

Globalne zachowanie elektrochemiczne stopów przed odkształceniem

- globalne badania zachowania korozyjnego przed odkształceniem plastycznym ujawniły, że zarówno stop 2017 jak i 5052 są podatne na korozję wżerową w środowisku zawierającym jony chlorkowe,
- intensywne roztwarzanie osnowy zachodziła na granicy faz, co jest związane z tworzeniem się silnej pary galwanicznej na granicy wydzielenie/osnowa.

Lokalne zachowanie elektrochemiczne stopów przed odkształceniem

- technika lokalnego mikroogniwa, a szczególnie zastosowanie mikrokapilar o średnicy poniżej 10 μm pozwoliło, na szczegółowe zbadanie lokalnego zachowania korozyjnego wybranych mikroobszarów w obu stopach,
- miedź obecna w wydzieleniach P1 stopu 2017 faworyzuje reakcję katodową (redukcja O_2 i H^+), ponadto osnowa zawierająca małe wydzielenia typu Al_2Cu wykazuje większą odporność na korozję wżerową w środowisku 0,1M NaCl niż osnowa bez wydzieleni,
- osnowa przy granicy z wydzieleniami wykazuje najniższą odporność na korozję lokalną z powodu mikrosegregacji pierwiastków stopowych i większej koncentracji defektów mikrostruktury,
- obecność katodowej fazy Al_3Fe powoduje tworzenie się silnych par galwanicznych w mikroobszarach stopu 5052, co skutkuje intensywnym roztwarzaniem osnowy w tych obszarach w środowisku chlorkowym.

Zachowanie elektrochemiczne stopów po odkształceniu

- różna budowa mikrostruktury obu stopów spowodowała różne zachowanie mechaniczne stopów podczas odkształcania, co skutkuje różną aktywnością elektrochemiczną,
- najsłabsze miejsca w obu stopach to wydzielenia na granicach ziaren, w których obserwowano mikroszczeliny (pękanie wydzieleni), a także gradient odkształceń,

- osnowa stopu 2017 w przeciwieństwie do stopu 5052 nie wykazała podatności na dyslokacje liniowe (brak linii poślizgu), co spowodowane jest umacniającym działaniem drobnych, twardych wydzielen wzbogaconych w miedź,
- osnowa stopu 5052 po odkształceniu podatna jest zarówno na korozję wżerową jak również podlega trawieniu strukturalnemu, które jest inicjowane na defektach mikrostrukturalnych,
- zmiany mikrostruktury spowodowane odkształceniem plastycznym, powodują zmienną podatność badanych stopów na korozję lokalną. Pomiary mikro-odkształceń z użyciem litografii potwierdziły, że obszar poddany rozciąganiu będzie wykazywał większą podatność na korozję, a obszar ściskany będzie bardziej odporny na korozję,
- odkształcenie plastyczne stopów aluminium faworyzuje reakcję katodową i adsorpcję produktów korozji.

LITERATURA

- [1] L.A. Dobrzański, "Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo", Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Gliwice 2002
- [2] E.A. Starke, J. Staley, "Application of modern aluminium alloys to aircraft" Progress in Aerospace Science, vol. 32, pp. 131–172, 1996
- [3] W.S. Miller, L.Zhuang, J.Bottema, A.J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A. Vieregge, "Recent development in aluminium alloys for the automotive industry" Materials Sci. and Engineering, A280 (2000) pp. 37-49
- [4] Ch. Vargel, „Corrosion of Aluminium”, Wydawnictwo Elsevier 2004, / ISBN:0080444954 /, rozdz. A.1, A.3, B.2
- [5] M. H. Jacobs, "Introduction to Aluminium as an Engineering Material", TALAT, (1999)
- [6] P.A. Schweitzer, "Fundamentals of Corrosion - Mechanisms, Causes and Preventative Methods", CRC Press, 2009
- [7] Z. Szklarska-Smiałowska, "Pitting corrosion of aluminium", Corros. Sci. 41 (1999) 1743–1767
- [8] E.H. Hollingsworth, H.Y. Hunsicker, "Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys", vol. 13, ASM Handbook, 1987
- [9] J.G. Kaufman, E.L. Rooy, "Aluminium Alloy Castings: Properties, Processes and Applications", Ch.3, str. 21-37, (2004)
- [10] W.M. Rasmussen, "Aluminium Casting Technology", American Foundrymen's Society, 1993
- [11] "Properties and selection: Nonferrous alloys and Special Purpose Materials", ASM Handbook, Vol. 2
- [12] J. G. Kaufman, E. L. Rooy, "Castings Properties, Processes, and Applications", 2004
- [13] "Metaloznawstwo" - praca zbiorowa pod redakcją J. Hucińskiej, Gdańsk, 1995
- [14] „Metaloznawstwo” - praca zbiorowa pod redakcją Marii Głowackiej, Gdańsk, 1996
- [15] „Ilustrowana encyklopedia dla wszystkich - Chemia” – WNT Warszawa 1990
- [16] D. S. Mackenzie, "Handbook of Aluminum", CRC Press, 2003
- [17] N. Perez, "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer Academic Publishers
- [18] Cz. Adamski, T. Piwowarczyk, „Metalurgia i odlewnictwo metali nieżelaznych – stopy aluminium i magnezu” – część I, skrypty uczelniane nr. 1117, Wydawnictwo AGH, Kraków 1988
- [19] J.R.Brown, "Foseco Non-Ferrous Foundryman's Handbook", 1999
- [20] I. J. Polmear, "Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals", 2006
- [21] V. S. Zolotarevsky, N. A. Belov, M. V. Glazoff, "Casting Aluminium Alloys", 2007
- [22] M. Perzyk, S. Waszkiewicz, M. Kaczorowski, A. Jopkiewicz, „Odlewnictwo”, WNT, wydanie 2
- [23] K. Przybyłowicz, J. Przybyłowicz, „Materiałoznawstwo w pytaniach i odpowiedziach”, WNT, Warszawa 2004
- [24] M. Blicharski, „Wstęp do inżynierii materiałowej”, WNT, Warszawa 2004
- [25] H. Sehitoglu, T. Foglesong, H. J. Maier, "Precipitate Effects on the Mechanical Behavior of Aluminum Copper Alloys: Part I. Experiments", vol. 36, pp. 749–761, 2005
- [26] G. F. Dirras, P. Donnadieu, J. Douin, "Dislocation/precipitate interaction mechanisms in 6xxx aluminium alloys"
- [27] Z. Wen-gui, J. Qi-chuan, and W. Jin-guo, "Effect of second phase precipitation behavior on mechanical properties of casting Al-Cu alloys", pp. 13–18, 2007
- [28] W.H. Cubberly, "Heat Treating, in Metals Hand- book", 9th ed., American Society for Metals, Metals Park, vol. 22, p. 674 (1981)
- [29] J. R. Kissell, R. L. Ferry, "Aluminum Structures: A Guide to Their Specifications and Design", ISBN: 0471019658, 2002
- [30] T. Kvackaj, R. Bidulsky, "Aluminium alloys, theory and applications", Rijeka, 2011
- [31] L. F. Mondolfo, "Aluminium Alloys: Structure and Properties", 1976
- [32] ASM METALS HANDBOOK VOLUME 3, "Alloy Phase Diagrams"
- [33] R.G. Buchheit, R.G. Kelly, B.A. Shaw, N. Missert, "Corrosion and Protection of Light Metal Alloys", The Electrochemical Society, vol. 150, pp. 55–61, 2003
- [34] N. Dimitrov, J.A. Mann, M. Vukmirovic, K. Sieradzki; "Dealloying of Al₂CuMg in alkaline media", Journal of The Electrochemical Society, vol. 147 (9), pp. 3283–3285, 2000
- [35] M. B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, "Dealloying and corrosion of Al alloy 2024_T3" Journal of The Electrochemical Society, vol. 149 (9), pp. 428–439, 2002
- [36] G. S. Chen, M. Gao, R. P. Wei, "Microconstituent-Induced Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024-T3", Corrosion, vol. 52, pp. 8-15, 1996

- [37] J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang, R. C. Alkire; "Influence of Fe-rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminium alloys in aerated NaCl"; Journal of The Electrochemical Society, vol. 146 (2), pp. 517-523, 1999
- [38] R. G. Buchheit, "A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminium alloys" Journal of The Electrochemical Society, vol. 142, pp. 3994–3996, 1995
- [39] R. G. Buchheit, L. P. Montes, M. A. Martinez, J. Michael, P. F. Hlava "The electrochemical characteristics of bulk synthesized Al₂CuMg", Journal of The Electrochemical Society, vol. 146 (12), pp. 4424-4428, 1999
- [40] N. Birbilis, B.N. Padgett, R.G. Buchheit; "Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for aquisition of microcell impedance data", Electrochimica Acta, vol. 50, pp. 3536–3544, 2005
- [41] A. Vogel, J.W. Schultze; "A new microcell for electrochemical surface analysis and reactions"; Electrochimica Acta, vol. 44, pp. 3751–3759, 1999
- [42] J.L. Searles, P.I. Gouma, R.G. Buchheit; "Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al-4.5Mg-1.0Mn)", Metallurgical and Materials Trans. A, vol. 32A, pp. 2859–2867, 2001
- [43] E. McCafferty, "General relations regarding graph theory and the passivity of binary alloys," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, pp. B238–B247, 2003
- [44] K. Nisancioglu, "Electrochemical behaviour of aluminium-base intermetallics containing iron," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, pp. 69–77, 1990
- [45] N. Birbilis, R. G. Buchheit, "Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 4, p. B140, 2005
- [46] T. Suter, R.C. Alkire, "Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3" *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001), B36–B42
- [47] E.Deltombe and M.Pourbaix, "The electrochemical behaviour of aluminium", *Corrosion*, vol. 14, p. 496, 1958
- [48] D.Altenspohl and W.Post, "Hydrated Oxide Films on Aluminium", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 108, p. 628, 1961
- [49] J.E. Draley, S. Mari, R.E. Loess, "The corrosion of 1100 Aluminium in Oxygen-Saturated Water at 70 °C", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, p. 622, 1963
- [50] "Corrosion", *ASM Metals Handbook*, Volume 13
- [51] T.H.Orem, "Influence of Crystallographic Orientation on the Corrosion", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 3, 1957
- [52] K. Fushimi, K. Miyamoto, H. Konno, "Anisotropic corrosion of iron in pH 1 sulphuric acid" *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 7322–7327, 2010
- [53] É. Martin, M. Azzi, G. Salishchev, J. Szpunar, "Influence of microstructure and texture on the corrosion and tribocorrosion behavior of Ti–6Al–4V", *Tribology International*, vol. 43, pp. 918–924, 2010
- [54] B. Davepon, J. W. Schultze, U. König, and C. Rosenkranz, "Crystallographic orientation of single grains of polycrystalline titanium and their influence on electrochemical processes", *Surface and Coatings Technology*, vol. 169–170, pp. 85–90, 2003
- [55] A. Shahryari, J. Szpunar, S. Omanovic, "The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior", *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 677–682, 2009
- [56] T. Suter, R. C. Alkire, "Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, pp. B36, 2001
- [57] B. Mazurkiewicz, A. Piotrowski, "The electrochemical behaviour of the Al₂Cu intermetallic compound", *Corros. Sci.* 23 (1983), pp. 697–707
- [58] B. Mazurkiewicz, "The electrochemical behaviour of the Al₈Mg₅ intermetallic compound", *Corr. Sci.* 23 (1983) 687
- [59] W. Lee and S. Pyun, "Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution", vol. 45, pp. 1901–1910, 2000
- [60] J.O. Park, C.H. Paik, R.C. Alkire, P.M. Natishan, R.G. Kelly, G.S. Frankel, R.C. Newman, "Critical Factors in Localized Corrosion II", *The Electrochem. Soc.*, Pennington, 1996, p. 218
- [61] J.L. Rosenfeld, J.K. Marshakov, "Mechanism of crevice corrosion", *Corrosion* 20 (1964), 115t
- [62] A.J. Sedrilks, J.A.S. Green, D.L. Novak; "On the Chemistry of the Solution at tips of Stress Corrosion Cracks in Al Alloys" *Corrosion*, vol 27, 1971, pp. 198-202
- [63] I.L. Mueller, J.R. Galvele, „Pitting Potential of High Purity Binary Aluminium Alloys—I. Al-Cu Alloys. Pitting and Intergranular Corrosion", *Corrosion Science*, vol. 17, 1977, pp. 179
- [64] G.D. Davis, B.A. Shaw, B.J. Rees, M. Ferry; "Mechanisms of passivity of nonequilibrium Al-W alloys" *J. Electrochem.* vol. 140, pp. 331–343, 1993
- [65] B.A. Shaw, G.D. Davis, T.L. Fritz, B.J. Rees, W.C. Moshier, "Passivity Enhancement of Aluminum with Tungsten Alloying Additions", *J. Electrochem.* vol. 138, pp. 3288, 1991

- [66] R.B. Inturi, Z. Szklarska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Sputtered Fe-Base Alloy Films", Corrosion Science, vol. 34, pp. 705, 1993
- [67] G.D. Davis, W.C. Moshier, T.L. Fritz, G.O. Cote, "Evolution of the Chemistry of Passive Films of Sputter-Deposited, Supersaturated Al Alloys" J. Electrochem. vol. 136, pp. 356, 1989
- [68] G.S. Frankel, M.A. Russak, C.V. Jahnes, M. Mirzamaani, V.A. Brusica, "Pitting of Sputtered Aluminum Alloy Thin Films", J. Electrochem. vol. 136, pp. 1243, 1989
- [69] G.D. Davis, W.C. Moshier, T.L. Fritz, G. Cote, "Evolution of the Chemistry of Passive Films of Sputter-Deposited, Supersaturated Al Alloys" J. Electrochem, vol. 137, pp. 422, 1990
- [70] G.D. Davis, W.C. Moshier, G.G. Long, D.R. Black, "Passive Film Structure of Super-Saturated Al-Mo Alloys" J. Electrochem. vol. 138, pp. 3194, 1991
- [71] G.S. Frankel, R.C. Newman, C.V. Jahnes, M.A. Russak, "On the Pitting Resistance of Sputter-Deposited Aluminum Alloys" J. Electrochem, vol. 140, pp. 2192, 1993
- [72] R. Krishnakumar, Z. Szklarska-Smialowska, B.R. MacDougall, R.S. Awitt, T.A. Ramanarayanan, Proceedings Symposium Oxide Films on Metals and Alloys, 92-22, The Electrochem Soc., Pennington, NJ, p. 370
- [73] G. Wranglen, "Podstawy korozji i ochrony metali", WNT, W-wa, 1975
- [74] X. Liu, G.S. Frankel, B. Zoofan, S.I. Rokhlin, "Effect of applied tensile stress on intergranular corrosion of AA2024-T3", Corrosion Science, vol. 46, 2, pp. 405–425, 2004
- [75] X. Liu and G. S. Frankel, "Effects of compressive stress on localized corrosion in AA2024-T3", Corrosion Science, vol. 48, 10, pp. 3309–3329, 2006
- [76] H. Vogt, M. Speidel, "Stress corrosion cracking of two aluminium alloys: a comparison between experimental observations and data based on modelling", vol. 40, 213, pp. 251–270, 2014
- [77] Z. Szklarz, H. Krawiec, "Korozja w mikroobszarach odlewu na bazie stopu AlCu4Mg1 w roztworze chlorku sodu", Ochrona przed Korozją, vol. 3, pp. 73–77, 2012
- [78] H. Krawiec, V. Vignal, Z. Szklarz, "Local electrochemical studies of the microstructural corrosion of AlCu4Mg1 as-cast aluminium alloy and influence of applied strain", Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 13, pp. 1181–1191, 2008
- [79] Z. Dingfei, L. YuPing, Ch. Changguo, X. Yajuan, "Galvanic Corrosion Behavior and Three Protection Techniques of Magnesium Alloy Coupled to A6N01S-T5 Aluminum Alloy in NaCl Solution", Materials Science Forum, vol. 686, pp. 146–150, 2011
- [80] A.Y. Musa, A.B. Mohamad, A.A. Al-Amiery, L.T. Tien, "Galvanic corrosion of aluminum alloy (Al2024) and copper in 1.0M hydrochloric acid solution", Korean Journal of Chemistry Engineering, vol. 29, pp. 818–822, 2012
- [81] V. Vignal, Z. Szklarz, H. Krawiec, "Wpływ odkształcenia plastycznego stopu almg2 na zachowanie elektrochemiczne w mikroobszarach", XXXIX Szkoła Inżynierii Materiałowej, 2011
- [82] H. Krawiec, V. Vignal, R. Akid, "Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques", Electrochimica Acta, vol. 53, 16, pp. 5252–5259, 2008
- [83] H. Krawiec, V. Vignal, J. Banas, "Macroscopic and Local Electrochemical Studies of Austempered Ductile Iron in Perchlorate Solutions", Journal of The Electrochemical Society, vol. 153, 7, pp. B231, 2006
- [84] H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra, J.M. Olive, "Influence of the Chemical Dissolution of MnS Inclusions on the Electrochemical Behavior of Stainless Steels", Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, 7, p. B213, 2005
- [85] H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra, "Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels", Electrochimica Acta, vol. 51, 16, pp. 3235–3243, 2006
- [86] H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra, E. Chauveau, "Dissolution of chromium-enriched inclusions and pitting corrosion of resulfurized stainless steels", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 37, 5, pp. 1541–1549, 2006
- [87] H. Krawiec, V. Vignal, E. Finot, O. Heintz, R. Oltra, J.M. Olive, "Local Electrochemical Studies after Heat Treatment of Stainless Steel: Role of Induced Metallurgical and Surface Modifications on Pitting Triggering", vol. 35, pp. 3515–3521, 2004
- [88] H. Krawiec, "The application of the local electrochemical probes to study the corrosion behaviour of the heterogeneous alloys", vol. 7, pp. 783–787
- [89] T. Suter, H. Böhni; "Microelectrodes for studies of localized corrosion processes", Electrochimica Acta, vol. 43, pp. 2843–2849, 1998
- [90] T. Suter, H. Böhni; "A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels", Electrochimica Acta, vol. 42, pp. 3275–3280, 1997
- [91] H. Bohni, T. Suter, F. Assi, Surf. Coat. Technol. 130 (2000) 80–86

- [92] H. Böhni, T. Suter, A. Schreyer; “*Micro- and nanotechniques to study localized corrosion*” *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 1361–1368, 1995
- [93] F. Andreatta, M.M. Lohrengel, H. Terryna, J.H.W. de Wit; “*Electrochemical characterization of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a microcapillary cell*”, *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 3239–3247, 2003
- [94] M.M. Lohrengela, C. Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehringa, H. Bettermannb, B. Van den Bosschec, J. Deconinckc; “*A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities*”, *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 2863–2870, 2004
- [95] J. D. M.M.Lohrengel, C.Rosenkranz, J.Kluppel, A. Moehring, H. Bettermann, B. Van den Bossche, “*A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities*” *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 2863–2870, 2004
- [96] K. Yamamoto, G. Shi, T. Zhou, F. Xu, M. Zhu, M. Liu, T. Kato, J.-Y. Jin, and L. Jin, “*Solid-state pH ultramicrosensor based on a tungstic oxide film fabricated on a tungsten nanoelectrode and its application to the study of endothelial cells*”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 480, 1, pp. 109–117, 2003
- [97] J. Izquierdo, L. Nagy, Á. Varga, J. J. Santana, G. Nagy, and R. M. Souto, “*Spatially resolved measurement of electrochemical activity and pH distributions in corrosion processes by scanning electrochemical microscopy using antimony microelectrode tips*”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, 24, pp. 8846–8850, 2011
- [98] W-D. Huang, H. Cao, S. Deb, M. Chiao, and J. C. Chiao, “*A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film*”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 169, 1, pp. 1–11, 2011
- [99] P.J. Kinlen, V. Menon, Y. Ding; “*A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique*”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 3690–3695, 1999
- [100] S.M. Powell, H.N. McMurray, and D.A. Worsley; “*Use of the scanning reference electrode technique for the evaluation of environmentally friendly, nonchromate corrosion inhibitors*”, *Corrosion*, vol. 55, pp. 1040–1051, 1999
- [101] H.N.McMurray, “*Localized corrosion behaviour in aluminium-zinc alloy coatigs investigated using the scanning reference electrode technique*”, *Corrosion*, vol. 57, pp. 313–322, 2001
- [102] W.S. Li, N. Cuib, J.L. Luo, “*Pitting initiation and propagation of hypoeutectoid iron-based alloy with inclusions of martensite in chloride-containing nitrite solution*” *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 1663–1672, 2004
- [103] V. Vignal, H. Krawiec, O. Heintz, R. Oltra, “*The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels*”, *Electrochimica Acta*, vol. 52, 15, pp. 4994–5001, 2007
- [104] H. S. Isaacs, “*The use of Scanning Vibrating Electrode Technique for detecting defects in Ion Vapor-Deposited aluminium on steel*”, *Corrosion-Nace*, vol. 43, pp. 594–598, 1987
- [105] J. He, V. Johnston Gelling, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen; “*A scanning vibrating electrode to study of chromate epoxy primer on steel and aluminium*”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 3661–3666, 2000
- [106] R. S. Lillard, P. J. Moran, H. S. Isaacs; “*A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy*”; *Journal of The Electrochemical Society*; vol. 139; pp. 1007–1012; 1992
- [107] R.S. Lillard, J. Kruger, W.S. Tait, P.J. Moran, *Using local electrochemical impedance spectroscopy to examine coating failure*”, *Corrosion*, vol. 51, pp. 251–299, 1995
- [108] W. Pernkopf, M. Sagla, G. Fafleka, J. O. Besenharda, H. Kronbergera, G. E. Nauer; “*Application of microelectrodes in impedance spectroscopy*”, *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2031–2036, 2005
- [109] N. Birbilis, B.N. Padgett, R.G. Buchheit; “*Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data*”, *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 3536–3544, 2005
- [110] M.M. Lohrengel, S. Heiroth, K. Kluger, M. Pilaski, B. Walther; “*Microimpedance - localized material analysis*”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 1431–1436, 2006
- [111] M. Pilaski, T. Hamelmann, A. Moehring, M.M. Lohrengel; *Impedance spectroscopy in micro systems*”, *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 2127–2134, 2002
- [112] Y. Zhu, D.E. Williams; “*Scanning electrochemical microscopic observation of a precursor state to pitting corrosion of stainless steel*”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. L43–L45, 1997
- [113] L. F. Garfias-Mesias, M. Alodan, P. I. James, W. H. Smyri; “*Determination of precursor sites for pitting corrosion of polycrystalline titanium by using different techniques*”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 2005–2010, 1998

- [114] G. Razzini, S. Maffi, G. Mussati, L.Peraldo Bicelli, G. Mitsi; “*Photo-electrochemical imaging of hydrogen induced damage in stainless steel*”, Corrosion Science, vol. 39, pp. 613–625, 1997
- [115] D.E. Williams, T.F. Mohiuddin, Y. Yang Zhu; “*Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy*”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 145, pp. 2664–2672, 1998
- [116] M.R. Vogt, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm; “*In situ STM study of the initial stages of corrosion of Cu (100) electrodes in sulphuric and hydrochloric acid solution*”, Surface Science, vol. 339, pp. 49–69, 1998
- [117] O.M. Magnussen, L. Zitzler, B. Gleich, M.R. Vogt, R.J. Behm; “*In situ atomic scale studies of the mechanisms and dynamics of metal dissolution by high-speed STM*”, Electrochimica Acta, vol. 46, pp. 3725–3733, 2001
- [118] S. Ando, T. Suzuk, K Itaya; “*Layer-by-layer anodic dissolution of sulfur-modified Ni (100) electrodes: in situ scanning tunneling microscopy*”, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 412, pp. 139–146, 1996
- [119] J. Kunze, V. Maurice, L.H. Kleinb, H.H. Strehblow, P. Marcus; “*In situ STM study of the effect of chlorides on the initial stages of anodic oxidation of Cu (111) in alkaline solutions*”, Electrochimica Acta, vol. 48, pp. 1157–1167, 2003
- [120] V. Maurice, H.H. Strehblow, P. Marcus; “*In situ STM study of the initial stages of oxidation of Cu (111) in aqueous solution*”, Surface Science, vol. 458, pp. 185–194, 2000
- [121] P. D. Zuili, V. Maurice, P. Marcus; “*Surface structure of nickel in acid solution studies by in situ scanning tunneling microscopy*”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 147, pp. 1393–1400, 2000
- [122] M.P. Ryan, R.C. Newman, G.E. Thompson; “*An STM study of the passive film formed on iron in borate buffer solution*”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 142, pp. L177–L179, 1995
- [123] M Büchler, T Watari, W.H Smyrl; “*Investigation of the initiation of localized corrosion on aluminium alloys by using fluorescence microscopy*”, Corrosion Science, vol. 42, pp. 1661–1668, 2000
- [124] R.M. Rynders, Ch-H. Paik, R. Ke, R.C. Alkire; “*Use of in situ atomic force microscopy to image corrosion inclusions*”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 141, pp. 1439–1445, 1994
- [125] K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood; “*An atomic force microscopy study of the corrosion and filming behaviour of aluminium*”, Corrosion Science, vol. 39, pp. 701–718, 1997
- [126] R.E. Williford, C.F. Windisch Jr, R.H. Jones; “*In situ observations of the early stages of localized corrosion in type 304 SS using the electrochemical atomic force microscopy*”, Materials Science and Engineering, vol. 288, pp. 54–60, 2000
- [127] F. Katsuki, M. Matsuda, M. Matsumoto, T. Tomida; “*In situ atomic force microscopy observation of initial stages of corrosion at 18Cr-8Ni stainless steel*”, Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 17, pp. 3481–3485, 1999
- [128] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, “*Electrochemical Methods Fundamentals and Application*”, 2001
- [129] J.R. Macdonald, E. Barsoukov, “*Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. 2005
- [130] V. Vignal, D. Kempf, “*Influence of heterogeneous plastic strain fields on the corrosion susceptibility of duplex stainless steels at the microscale*”, Advanced in Materials Science, vol. 7, pp. 77–82, 2007
- [131] D. Kempf, V. Vignal, G. Cailletaud, R. Oltra, J. C. Weeber, E. Finot, “*High spatial resolution strain measurements at the surface of duplex stainless steels*”, Philosophical Magazine, vol. 87, no. 8–9, pp. 1379–1399, 2007
- [132] H. Krawiec, Z. Szklarz, V. Vignal, “*Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg2 as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution*”, Corrosion Science, vol. 65, pp. 387–396, 2012
- [133] A. Siewiorek, J. Banas, “*Corrosion of aluminum monocrystals in organic solutions*”, Proceedings of EUROCORR, 2003
- [134] H.S.F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, “*Surface modification of Al alloys and Al-based metal matrix composites by chemical passivation*”, Electrochimica Acta, vol. 34, p. 1123, 1989
- [135] H.S.F. Mansfeld, Y. Wang, “*The Ce-Mo process for the development of stainless aluminium*” Electrochimica Acta, vol. 37, p. 2277, 1992
- [136] K. Juttner, “*Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces*”, Electrochimica Acta, vol. 35, pp. 1501–1508, 1990
- [137] S.E. Frers, M. Stefenel, C. Mayer, T. Chierchie; “*AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential*”, vol. 20, pp. 996–999, 1990

- [138] "Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy", no. 5, pp. 1–6
- [139] J. Banaś, B. Stypuła, K. Banaś, J. Światowska-Mrowiecka, M. Starowicz, U. Lelek-Borkowska, "Corrosion and passivity of metals in methanol solutions of electrolytes", Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 13, no. 11, pp. 1669–1679, 2008
- [140] A.Perron, H.Krawiec, O.Politano, V.Vignal, "Local electrochemical impedance spectroscopy study of pure aluminium sample under straining conditions", Les Annales de Chimie/Sciences des Materiaux, vol. 33(1), pp. 115–122, 2008

Praca finansowana:

- 1) Grant niewspółfinansowany finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego; tytuł: *"Lokalne badania elektrochemiczne mikrostrukturalnej korozji stopów na bazie aluminium i wpływ deformacji mechanicznej na ich odporność korozyjną"* (2008-2010, umowa nr 28.28.170.7004).
- 2) Umowa międzynarodowa o współpracy naukowej i naukowo-technicznej z zagranicą na lata 2008-2010 - "POLONIUM"; tytuł: *"Lokalne badania elektrochemiczne mikrostrukturalnej korozji stopów na bazie aluminium i wpływ deformacji mechanicznej na ich odporność korozyjną"* (nr 7314/R08/R09).
- 3) Grant dziekański realizowany w latach 2011 – 2013; tytuł: *"Wpływ mikrostruktury oraz naprężeń mechanicznych na lokalne stężenie jonów wodorowych"* (nr 15.11.170.422).