

INFLUENCE OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINUM ALLOYS - A REVIEW¹⁰

Assistant Prof. Mariana Ilieva, Ph.D.

Department of Materials Science and Technology,

“Angel Kanchev” University of Ruse

Tel.: 082 888 307

E-mail: mdilieva@uni-ruse.bg

Abstract: Severe plastic deformation allows to obtain massive products with a fine-grained structure and improved mechanical properties. The effects of severe plastic deformation have a multidirectional influence on the corrosion behavior of aluminum and its alloys. No unequivocal relationship between the size of the crystal grains in aluminum alloys and the corrosion rate has been established. Crystallographic orientation affects the corrosion rate of aluminum and its alloys, with the most densely populated planes corroding at the highest rate.

Keywords: Aluminium alloys, Severe plastic deformation, Corrosion.

ВЪВЕДЕНИЕ

Пластично деформиране, в резултат на което се постигат извънредно големи пластични деформации в масивни метални материали (над 200%), се дефинира като интензивно пластично деформиране (Azushima, et al., 2008). Интензивното пластично деформиране се използва за издребняване на структурата на метални материали до ултрадребнозърнеста с цел повишаване на механичните им свойства. Съществува разнообразие от технологични методи за осъществяване на интензивно пластично деформиране. Такива са равноканално ъглово пресоване (equal channel angular pressing - ECAP), усукване под високо налягане (high pressure torsion - HPT), многократно сплескване между V-образни матрици (V-shape die compression), многократно пресоване (accumulated extrusion - accum EX), многократно валцоване (accumulative roll bonding - ARB).

Интензивното пластично деформиране позволява да се направят многослойни материали с подобрени едновременно якост и жилавост (Cao, et al., 2018), (Ebrahimi & Wang, 2022). По време на интензивно пластично деформиране в структурата на деформирания метал настъпват промени: издребняване на кристалните зърна в едрозърнестите метални материали чрез плъзгане на дислокации и чрез двойникуване, а в наноструктурираните се предизвиква нарастване на зърната чрез завъртане и миграция на граници, промяна в плътностите на дислокациите и двойниците. В резултат на интензивно пластично деформиране се осъществяват фазови превръщания, които могат да са както дифузионни, така и мартензитни, отделят се вторични или третични фази, извършва се деформационно уякчаване, формира се текстура, и нивото на напрежения нараства (Cao, et al., 2018), (Koralnik, et al., 2017), (Hirisch, 2005), (Snoński, et al., 2017), (Karoń, et al., 2016).

Освен ефектите върху механичните свойства на метални материали, подложени на интензивно пластично деформиране (ИПД), в научната литература е докладвано и изменението в корозионната устойчивост на металите, подложени на ИПД (Vakili, et al., 2018), (Wei, et al., 2007), (Taherian, et al., 2020), (Pashangeh, et al., 2022). Докладваните резултати не позволяват да се направи еднозначна връзка между корозионното поведение на металите и степента на пластична деформация. Така, в зависимост от специфичния процес на ИПД и параметрите му, състава на метала/сплавта, условията на средата, корозията на интензивно

¹⁰ Докладът е представен на заседание на секция „Механика и машиностроителни технологии“ на 27 октомври 2023 с оригинално заглавие на български език: ВЛИЯНИЕ НА ИНТЕНЗИВНОТО ПЛАСТИЧНО ДЕФОРМИРАНЕ ВЪРХУ КОРОЗИОННАТА УСТОЙЧИВОСТ НА АЛУМИНИЕВИ СПЛАВИ - ОБЗОР

деформираните метални материали може както да се благоприятства, така и да се възпрепятства.

Два от основните ефекти на ИПД, за които е известно, че оказват влияние върху скоростта на корозия, са издребняването на кристалните зърна и възникването на текстура.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Влияние на размера на зърната върху корозията на алуминия и сплавите му

Корозионното поведение на алуминия и сплавите му се определя от наличието на тънък, невидим с невъоръжено око пасивен слой на повърхността. Този слой се формира при взаимодействие на алуминия и сплавите му с атмосферата, когато в резултат на това взаимодействие на повърхността на изделията от алуминиеви сплави се образува Al_2O_3 . Последният съставя пасивния слой, изолиращ металната повърхност от околната агресивна среда. На повърхността на металните материали с ултрадребнозърнеста структура съществуват по-голям брой участъци (граница на зърна, изходи на дислокации и други дефекти в кристалния строеж), върху които образуването на пасивния слой е улеснено, така че той се формира с по-малко дефекти и е по-плътен. От специализираната литература (Gollapudi, 2012), (Ralston, et al., 2010) е известно, че промяната в размера на кристалните зърна може както да увеличи, така и да намали скоростта на корозия в зависимост от корозивната среда. Така например, при наличие на кислород, образуването и стабилността на пасивния слой се благоприятстват, което, заедно с ефекта, който имат издребнените кристални зърна, води до очакване за подобряване на корозионното поведение на алуминиевите сплави. При наличие на депасиватори в средата обаче, в специализираната литература е докладвано увеличение в скоростта на корозия въпреки малкия размер на кристалните зърна. Най-често срещаните депасиватори в природата са йоните на хлора, които поради малкия си размер и голямата си подвижност се внедряват в дефектите (най-често кислородни ваканции) на пасивния слой, и го разрушават в отделни негови участъци. В резултат се наблюдава питингова корозия. Това налага особено внимание при работа в хлор-съдържащи среди. Ако корозионната среда оказва едновременно пасивиращо и депасивиращо влияние върху металната повърхност, то дребнозърнестите структури показват по-голяма склонност към обща корозия, и по-малка – към локалните видове корозия (Gollapudi, 2012), (Ralston, et al., 2010).

Влияние на кристалографската ориентация върху корозията на алуминия и сплавите му

Когато алуминият и сплавите му са в контакт с агресивна среда, на повърхността им се установява смесен потенциал, който има междинна стойност между тази на стационарния потенциал на металната повърхност и стационарния потенциал на пасивния оксиден слой (Vargel, 2020). Това показва, че лежащата под пасивния слой повърхност и свойствата ѝ играят важна роля в корозионното поведение на цялата система „метал/пасивен слой“ чрез влиянието си върху стабилността на пасивния слой. От множество експерименти е установено, че върху плътността и стабилността на пасивния слой, образуван върху метални повърхности, огромно влияние оказва кристалографската ориентация на излизащите на повърхността кристални зърна (Treacy & Breslin, 1998), (Brewick, et al., 2017), (Davis, et al., 2000), (Zhang, et al., 2017), (Takayama, et al., 2010), (Jeong, et al., 1996), (Fan, et al., 2015), (Wang & Alfantazi, 2015), (Seo, et al., 2003), (Yasuda, et al., 1990). В поликристално тяло, в което отделните кристални зърна са неориентирани помежду си и всяко излиза с произволна кристалографска равнина на повърхността, кристалографската ориентация на отделното зърно не оказва значимо влияние върху свойствата на цялата метална повърхност, и върху тази повърхност се образува хомогенен пасивен слой. Не така стоят нещата при наличие на текстура, която е един от ефектите на ИПД. Така например, за алуминия е установено, че предпочитаната кристалографска ориентация по направление $\langle 111 \rangle$, при което зърната излагат на повърхността равнините $\{111\}$, се оказва благоприятна за питингова корозия, докато

текстурата по направления $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ (равнини $\{110\}$ и $\{100\}$ на повърхността) намалява склонността към образуване на питинги. Тъй като алуминият има кубична стенно центрирана кристална структура, то атомната плътност на равнините нараства в реда $\{110\} < \{100\} < \{111\}$, с атомна плътност съответно 8,5 атома/nm², 12,2 атома/nm² и 14,1 атома/nm². С нарастване на атомната плътност повърхностната енергия намалява, и следва да се очаква намаляване на скоростта на корозия. При разглеждане на корозионното поведение на самопасивиращи се метали, каквито са алуминият и сплавите му обаче, трябва да се отчете влиянието на атомната плътност върху образуването и стабилността на пасивния слой. По-високата атомна плътност означава по-ниска атомна активност, т.е. затруднения в образуването на пасивен слой.

Координацията на атомите, излизащи на повърхността, оказва влияние върху съгласуването в подредбата на атомите на границата „метал-пасивен слой“. За алуминия и сплавите му, пасивният слой е аморфен (Vargel, 2020), (Jeong, et al., 1996). Така, границата „метал Al-пасивен слой Al₂O₃“, се характеризира с наличие на напрежения и деформации. Известно е (Jeong, et al., 1996), че върху еластично мека подложка се образува слой, който е по-стабилен и с по-малко напрежения от слой, образуван върху еластично твърда основа. Модулът на еластичност за равнините $\{110\}$, $\{100\}$, и $\{111\}$ на алуминия е пресметнат и докладван в работа (Jeong, et al., 1996). Пресметнатите стойности на модула на еластичност показват най-висока стойност за равнината $\{111\}$, и най-ниска – за равнината $\{100\}$. Авторите в (Jeong, et al., 1996) приемат, че напреженията на металната повърхност с в пасивния слой са равни по големина и различни по знак. Това показва, че пасивният оксиден слой, образуван върху равнината $\{100\}$, е най-стабилен (с най-малко напрежения), а този върху $\{111\}$ би трябвало да се разтваря с лекота. Въз основа на докладваното в работа (Jeong, et al., 1996), в (Seo, et al., 2003) е предложена методика за изчисляване на коефициент М, който е мярка за енергията на еластична деформация на равнините $\{110\}$, $\{100\}$, и $\{111\}$ на алуминия. Изчислено е, че равнината $\{111\}$ на алуминия има най-висока енергия на еластична деформация, а $\{100\}$ – най-ниска, като равнините $\{110\}$ и $\{100\}$ са с близки енергии на еластична деформация. Така, стабилността на пасивния слой е свързана с кристалографската ориентация на метала, върху който слой се образува: върху най-плътните равнини се формира слой с най-ниска стабилност.

В работа (Davis, et al., 2000) е направено предположението, че по-високата скорост на питингова корозия на равнината $\{111\}$ на алуминия се дължи на факта, че тази равнина предоставя на електрохимичните реакции по-голям брой атоми, разположени върху по-малка площ. Това също води до очаквания за по-голяма скорост на корозия на най-плътната атомна равнина $\{111\}$, и по-ниски и близки скорости на корозия за равнините $\{100\}$ и $\{110\}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидно е, че корозионното поведение на алуминия и сплавите му, обработени чрез интензивно пластично деформиране, се влияе от разнопосочно действащи фактори.

В специализираната литература не е установена еднозначна зависимост между размера на кристалните зърна в алуминиевите сплави (както и в другите метални материали) и скоростта на корозия. Не може да се говори само за влияние на размера на кристалните зърна на алуминиевите сплави върху скоростта им на корозия, тъй като последната зависи и от условията на средата.

Кристалографската ориентация оказва влияние върху скоростта на корозия на алуминия, тъй като е определяща за напреженията и еластичните свойства на слоя и следователно, за стабилността му. Въпреки най-голямата химична стабилност на най-плътно населените с атоми равнини в решетката на алуминия и сплавите му, скоростта на корозия на тези равнини е най-голяма поради най-голямата енергия на еластична деформация, която позволява най-много напрежения на границата „метал/пасивен слой“.

При проектиране на технологичен процес за интензивно пластично деформиране за получаване на изделия с конкретни свойства, освен работните параметри на процеса, трябва да се отчитат както свойствата на деформирания метал, така и тези на средата.

БЛАГОДАРНОСТИ

Докладът отразява резултати от работата по проект No 2023 - МТФ - 01, финансиран от фонд „Научни изследвания“ на Русенския университет.

REFERENCES

- Azushima, A. et al., 2008. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals. *CIRP Annals*, 57(2), pp. 716-735.
- Brewick, P. T. et al., 2017. Microstructure-sensitive modeling of pitting corrosion: Effect of the crystallographic orientation. *Corrosion Science*, Volume 129, pp. 54-69.
- Cao, Y. et al., 2018. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, pp. 1-59.
- Davis, B., Moran, P. J. & Natishan, P. . M., 2000. Metastable pitting behavior of aluminum single crystals. *Corrosion Science*, 42(12), pp. 2187-2192.
- Ebrahimi, M. & Wang, Q., 2022. Accumulative roll-bonding of aluminum alloys and composites: An overview of properties and performance. *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 19, pp. 4381-4403.
- Fan, L. et al., 2015. The effect of crystal orientation on the aluminum anodes of the aluminum–air batteries in alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, Volume 299, pp. 66-69.
- Gollapudi, S., 2012. Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials. *Corrosion Science*, Volume 62, pp. 90-94.
- Hirisch, J., 2005. Texture and anisotropy in industrial. *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 50, pp. 21-34.
- Jeong, J.-H., Choi, C.-H. & Lee, D. . N., 1996. A model for the <100> crystallographic tunnel etching of aluminium. *Journal of Materials Science*, Volume 31, p. 5811–5815.
- Karoń, M., Kopyś, A., Adamiak, M. & Konieczny, J., 2016. Microstructure and mechanical properties of the annealed 6060 aluminium alloy processed by ECAP method. *Archives of Materials Science and Engineering*, 80(1), pp. 31-36.
- Koralnik, M., Adamczyk-Cieślak, B., Kulczyk, M. & Mizera, J., 2017. The effect of deformation degree on the microstructure of the 6060 aluminium alloy. *Archives of Materials Science and Engineering*, 85(2), pp. 80-85.
- Pashangeh, S., Alizadeh, M. & Amini, R., 2022. Structural and corrosion behavior investigation of novel nano-quasicrystalline Al-Cr-Fe reinforced Al-matrix composites produced by ARB process. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 890.
- Ralston, K., Birbilis, N. & Davies, C., 2010. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scripta Materialia*, 63(12), pp. 1201-1204.
- Seo, J. H., Ryu, J.-H. & Lee, D. N., 2003. Formation of Crystallographic Etch Pits during AC Etching of Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(9), p. B433.
- Snopiński, P., Tański, T., Hilšer, O. & Lubos, A., 2017. Effect of ECAP process on structure and hardness of AlMg3 aluminium alloy. *Archives of Materials Science and Engineering*, 84(2), pp. 79-85.
- Taherian, M. M., Yousefpour, M. & Borhani, E., 2020. The effect of ARB process on corrosion behavior of nanostructured aluminum alloys in Na₂HPO₄·12H₂O and Zn(NO₃)₂·6H₂O PCMs. *Engineering Failure Analysis*, Volume 107.
- Takayama, Y., Nohara, K. & Kato, H., 2010. *Influence of Crystallographic Orientation on Corrosion Behavior of 5N Purity Aluminum*. Yokohama, Japan, s.n.
- Treacy, G. M. & Breslin, C. B., 1998. Electrochemical studies on single-crystal aluminium surfaces. *Electrochimica Acta*, 43(12-13), pp. 1715-1720.
- Vakili, M., Borhani, E. & Ashrafi, A., 2018. Corrosion Behavior of Nano-/Ultrafine-Grained Al-0.2 wt.% Sc Alloy Produced by Accumulative Roll Bonding (ARB). *J. of Materi Eng and Perform*, Volume 27, p. 4253–4260.

Vargel, C., 2020. *Corrosion of Aluminium*. Second ed. s.l.:Elsevier.

Wang, W. & Alfantazi, A., 2015. Correlation between grain orientation and surface dissolution of niobium. *Applied Surface Science* , Volume 335, pp. 223-226.

Wei, W., Xia Wei, K. & Du, Q. . B., 2007. Corrosion and tensile behaviors of ultra-fine grained Al–Mn alloy produced by accumulative roll bonding. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 454–455, pp. 536-541.

Yasuda, M., Weinberg, F. & Tromans, D., 1990. Pitting Corrosion of Al and Al-Cu Single Crystals. *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 137, p. 3708.

Zhang, X., Zhou, X., Hashimoto, T. & Liu, B., 2017. Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting. *Materials Characterization*, Volume 130, pp. 230-236.