

1.4 Wpływ korozji aluminium na wygląd warstw utlenionych.

Mówiąc o zjawisku korozji, często interpretujemy je jako zmiany na powierzchni detalu, takie jak rdzewienie, utlenianie czy matowienie powierzchni wyrobów. Zniszczenia korozyjne mogą objawiać się nie tylko jako widoczne na powierzchni, ale także w inny sposób, powodując pękanie korozyjne, obniżenie wytrzymałości mechanicznej.

Większość procesów korozji stopów aluminium przebiega zgodnie z mechanizmem elektrochemicznym, chociaż produkty korozji mogą być niezauważalne a ubytki metalu nieznaczne.

Biorąc pod uwagę wygląd zewnętrzny powierzchni na której wystąpiły zjawiska korozji należy stwierdzić, iż w procesie obróbki chemicznej nie można usunąć ich negatywnych skutków.

Poniżej podajemy rodzaje korozji aluminium i jego stopów a także przyczyny jej powstawania.

RODZAJE KOROZJI

Korozję metali można podzielić na korozję chemiczną i korozję elektrochemiczną. Korozji elektrochemicznej towarzyszy przepływ prądu od jednej części metalu do drugiej, a proces korozji zachodzi przy działaniu na metal płynnych elektrolitów, tzn. roztworów zawierających nośniki ładunku elektrycznego – jony.

Korozja chemiczna przebiega bez przepływu prądu i występuje przy oddziaływaniu na metal suchych gazów, pyłów i płynnych nieelektrolitów.

Wynikiem procesów korozji są produkty korozji, które w stosunku do atakującego ośrodka mogą zachowywać się wg jednego z niżej podanych sposobów:

- w procesie korozji chemicznej lub elektrochemicznej powstają związki metalu bezpośrednio w miejscu reakcji. Produkty te mogą być lotne lub rozpuszczalne w atakującym elektrolicie, przy czym są łatwo i szybko usuwane z miejsca reakcji. Wskutek tego ośrodek atakujący dociera do metalu prawie bez przeszkód a reakcja przebiega bez zahamowań.
- w procesie korozji powstają na powierzchni metalu cienkie, szczelne, przezroczyste, silnie związane z metalem warstewki, które odcinają dostęp ośrodka atakującego do metalu podłoża. Warstewki te powodują tzw. pasywację, tzn. metal przestaje być atakowany, pomimo że, wg praw termodynamiki chemicznej, powinien ulegać korozji. Z chwilą powstania takiej warstewki korozja ulega prawie całkowitemu zahamowaniu, a procesy szczątkowe zachodzą tylko na zewnętrznej powierzchni warstewki, która może ulegać częściowemu rozpuszczaniu w ośrodku atakującym.
- jeżeli warstewka produktów korozji nie tworzy się równomiernie na całej powierzchni korodującego metalu oraz gdy istnieją miejsca bez warstewki ochronnej lub miejsca z porowatą, przepuszczalną warstewką to prowadzi to do występowania korozji nierównomiernej lub lokalnej. Przy tego rodzaju korozji może występować samoczynne przyspieszanie procesu, gdyż między metalem (anoda) a produktem korozji (katoda) powstają ogniwa lokalne.

Zachowanie się produktów korozji wg jednego z wyżej wymienionych typów pozwala na wyróżnienie następujących rodzajów korozji, min.:

- korozji równomiernej – rozprzestrzenionej równomiernie na całej powierzchni metalu (po usunięciu produktów korozji powierzchnia metalu uprzednio gładka, staje się chropowata),
- korozji lokalnej w postaci plam,
- korozji lokalnej w postaci wżerów, występującej wtedy, gdy obszar korozji jest bardzo mały, a atak korozji skierowany jest w głąb materiału,
- korozji międzykrystalicznej – zachodzącej wówczas gdy atak korozji postępuje w głąb metalu na granicy kryształów. Korozja ta niszczy materiał tworzący granicę ziaren (anodę) a produkty korozji pozostają wewnątrz metalu, podczas gdy powierzchnia zewnętrzna nie wykazuje żadnych zmian. Jest to szczególnie niebezpieczny rodzaj korozji z uwagi na szybkość procesu, przyczyną jest bardzo niekorzystny, mały udział powierzchni materiału tworzącego granicę ziarn (anodę) w stosunku do ziarn zajmujących znacznie większą powierzchnię i zachowujących się jak katoda.
- korozji naprężeniowej i jej odmiany korozji zmęczeniowej - zachodzących wtedy, gdy oprócz ataku ośrodka otaczającego metal, wyrób z metalu poddawany jest obciążeniom stałym lub obciążeniom przemiennym
- korozji selektywnej, podczas której jeden lub więcej składników stopu ulega korozji, a osnowa stopu w postaci porowatej, zachowuje pierwotny kształt elementu.

MECHANIZM KOROZJI ALUMINIUM

W ośrodku utleniającym powierzchnia aluminium pokrywa się ochronną warstewką tlenku glinowego. W procesie tym tworzą się zarówno jony Al^{3+} jak i Al^+ , a jony jednowartościowe redukują wodę, utleniając się do trójwartościowych.

W procesie utleniania aluminium zachodzą następujące podstawowe reakcje:

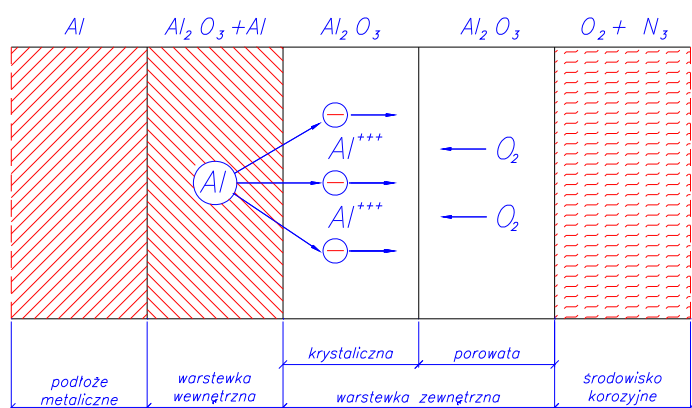


Warstewka ochronna składa się z dwóch warstewek:

- wewnętrznej (dielektrycznej, γ Al_2O_3) leżącej bezpośrednio na metalu, powstającej w bezpośredniej reakcji tlenu z metalem. Warstewka ta ma właściwości prostowania prądu – przepuszczania elektronów w jednym kierunku. Warstewka wewnętrzna przylega silnie do metalu podłoża, jest ścisła, a jej struktura - bezpostaciowa lub krystaliczna oraz grubość zależą od temperatury utleniania.
- zewnętrznej, będącej wynikiem reakcji warstewki wewnętrznej z otaczającym ośrodkiem, głównie z wodą. Warstewka ta przepuszcza prąd w obie strony. Grubość tej warstewki jest w zasadzie nieograniczona i zależy od czasu oraz od agresywności otaczającego środowiska. Gdy warstewka zewnętrzna narasta, odbywa się to kosztem warstewki wewnętrznej, a ta natychmiast odbudowuje się

kosztem metalu podłoża. Warstwka zewnętrzna jest zawsze krystaliczna, porowata i przepuszczalna.

W rezultacie całkowita grubość warstwki ochronnej zwiększa się, przy czym grubość warstwki wewnętrznej jest stała. Schemat mechanizmu powstawania warstwki ochronnej przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Mechanizm tworzenia się warstwki Al₂O₃

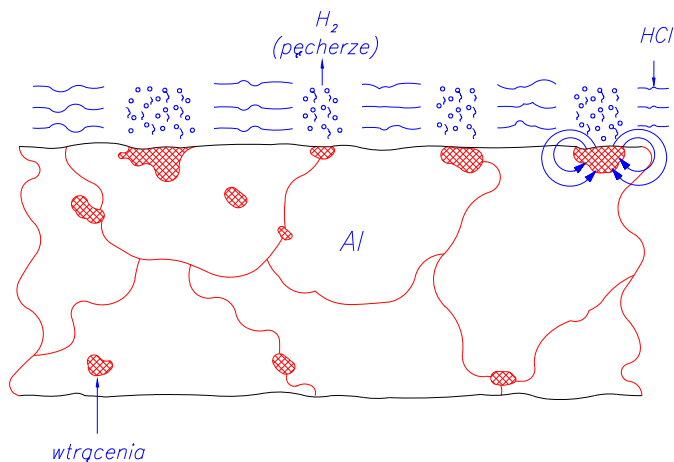
KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

Na powierzchni każdego metalu zanurzonego w elektrolicie, np. kwasie, istnieją miejsca zachowujące się jak katody i anody. W stopie aluminium katodami są domieszki metali występujące w postaci odrębnych faz (magnez, tytan, żelazo, miedź, mangan i inne).

Stop zanurzony w elektrolicie można zatem uważać za składający się z niezliczonych ogniw galwanicznych, krótko zwartych przez metal będący głównym składnikiem stopu.

Wynikiem działania tych ogniw jest rozpuszczanie się anody (głównego składnika stopu np. Al) na mikrokatodach zaś wydziela się wodór.

Mechanizm i schemat rozpuszczania się aluminium w kwasie siarkowym przedstawia rys.2.



Rys. 2. Mechanizm reakcji elektrochemicznych w warstwie powierzchniowej stopu aluminium

Powstałe mikroogniwo lokalne w istocie rzeczy jest zwykłym ogniwem galwanicznym, różni się od niego:

1. małymi (mikroskopowymi) wymiarami anody a przede wszystkim katody,
2. poziomym ułożeniem elektrod,
3. zapewnionym kontaktem elektrycznym (obwodem elektrycznym) poprzez bezpośredni, metaliczny styk anody i katody.

Proces korozji elektrochemicznej niekoniecznie musi być wynikiem działania mikroogniw. Istnieją również przypadki, kiedy ogniwo ma znaczne, „widzialne” rozmiary. Np. w aluminiowym zbiorniku znitowanym miedzianymi nitami i napełnionym wodą morską nity staną się katodami a blacha aluminiowa anodą. Takie ogniwa o dużych wymiarach nazywane są makroogniwami.

Przebieg elektrochemicznego, korozyjnego niszczenia metali w zależności od wielkości powierzchni katody i anody przedstawiono na rys.3

Oczywiście o przebiegu korozji elektrochemicznej decyduje wiele innych czynników, o których będzie mowa w dalszych rozważaniach niniejszego artykułu.

Rodzaje korozji i ich wpływ na wygląd powierzchni anodowanych.

W zależności od sposobu ataku na powierzchni aluminium obserwuje się dwa rodzaje korozji: korozję równomierną i korozję lokalną. Te dwa rodzaje korozji różnią się między sobą głównie zasięgiem występowania, tj. udziałem powierzchniowym produktów korozji na powierzchni oraz głębokością ataku korozyjnego.

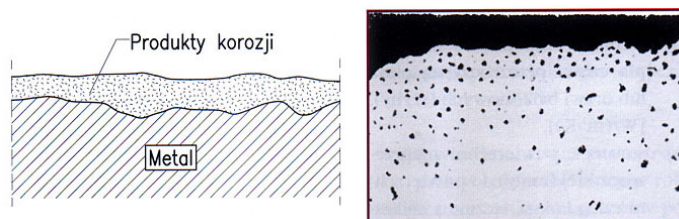
Korozja równomierna jest rozpowszechniona równomiernie na całej powierzchni, a detal niszczy się stopniowo od zewnątrz w głąb materiału.

W miejscu zniszczonego stopu powstają produkty korozji, grubość skorodowanej warstwy jest na całej powierzchni praktycznie jednakowa.

Jeżeli szybkość niszczenia jest nieduża ten rodzaj korozji może być niegroźny, ponieważ wskutek utworzenia się nieprzepuszczalnej warstwy produktów korozji ustaje ona zupełnie.

Korozja równomierna aluminium i jego stopów zachodzi na powietrzu. Towarzyszy jej powstanie równomiernej warstwki tlenku glinu. Korozja równomierna aluminium może wystąpić także w roztworach silnych zasad i kwasów (z wyjątkiem stężonego HNO₃), jednak tak wytwarzana warstwa produktów rozpuszcza się w ośrodku i korozja w sposób ciągły postępuje naprzód. Korozję przyspieszają mikroorganizmy, znajdujące się na powierzchni, spowodowane niejednokrotnością składu chemicznego lub mikrostruktury. Jeżeli mikroogniwa rozmieszczone są równomiernie to materiał koroduje również równomiernie.

Przykład korozji równomiernej stopu aluminium przedstawiono na rys.3



Rys.3. Korozja równomierna aluminium
a) schemat korozji równomiernej

b) przykład korozji równomiernej

Korozja lokalna. W literaturze można spotkać kilka definicji korozji lokalnej. Jedną z nich charakteryzuje korozję lokalną jako rodzaj korozji, przy którym wymiar płaski plamy





Rys.4. Rodzaje korozji lokalnej [1]

korozyjnej jest równy największej głębokości ataku korozyjnego. W przeciwnym przypadku mamy do czynienia z korozją równomierną.

Rozróżnia się więc korozję lokalną:

- w postaci plam,
- w postaci wżerów,
- w postaci kropek,
- podpowierzchniową,
- międzykrystaliczną,
- warstwową.

Na rys.4 przedstawiono schematy poszczególnych rodzajów korozji.

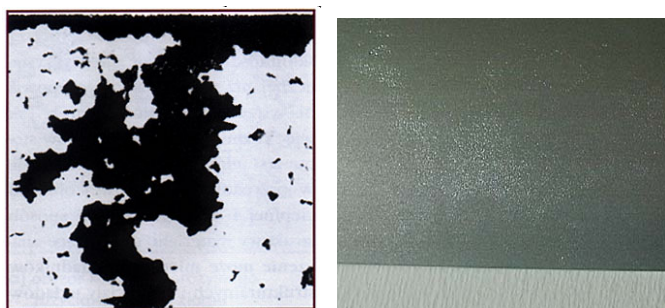
Korozja lokalna w postaci plam – charakteryzuje się niszczeniem metalu w niektórych miejscach na detalu, wskutek czego na powierzchni występują nieregularnie rozmieszczone plamy. Głębokość korozji w postaci plam jest praktycznie jednakowa na całej powierzchni, chociaż mogą wystąpić miejsca, gdzie głębokość ta jest duża.

Korozja w postaci wżerów – jest wynikiem lokalnego oddziaływania ośrodka korozyjnego i charakteryzuje się tym, że szybkość korozji w pewnych obszarach powierzchni jest większa niż w innych.

Gdy oddziaływanie korozyjne obejmuje małe obszary powierzchni zachowujące się jak anoda, powstają wówczas głębokie wżery. Jeśli powierzchnia ataku jest duża i niegłęboka, wówczas powstają wżery płytkie (m.in. korozja w postaci plam).

Często korozja lokalna w postaci wżerów charakteryzuje się powstawaniem małych, lecz bardzo głębokich wżerów, które niekiedy przechodzą na wskroś materiału. Na ogół wżery wypełniane są produktami korozji, uniemożliwiającymi stwierdzenie rzeczywistej ich głębokości.

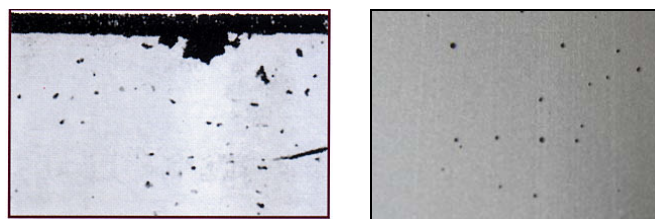
Na rys. 5 przedstawiono przykład korozji wżerowej.



Rys.5. Korozja w postaci wżeru w stopie aluminium (powiększenie 100x) i wygląd powierzchni.

Korozja lokalna w postaci kropek – ma wygląd niewielkich plamek otoczonych współcentrycznymi kołami, rozrzuconych po powierzchni elementu. Głębokość korozji w miejscach występowania wżerów waha się od niewielkich jamek aż do perforacji materiału.

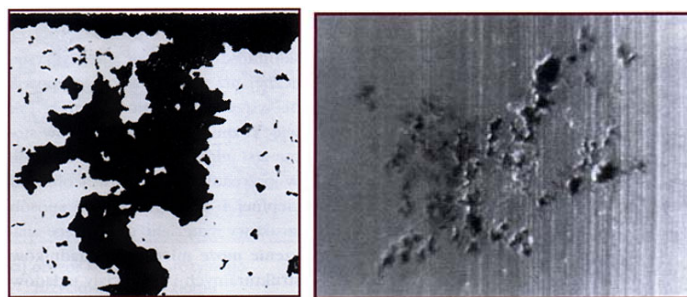
Przykład korozji kropkowej przedstawia rys. 6.



Rys.6. Korozja kropkowa aluminium (powiększenie 100x) i wygląd powierzchni.

Korozja lokalna podpowierzchniowa – jest często spotykanym rodzajem korozji stopów aluminium. Miejsca skorodowane znajdują się pod powierzchnią metalu i są połączone z nią wąskim kanalikiem, przez który przenika ośrodek korodujący.

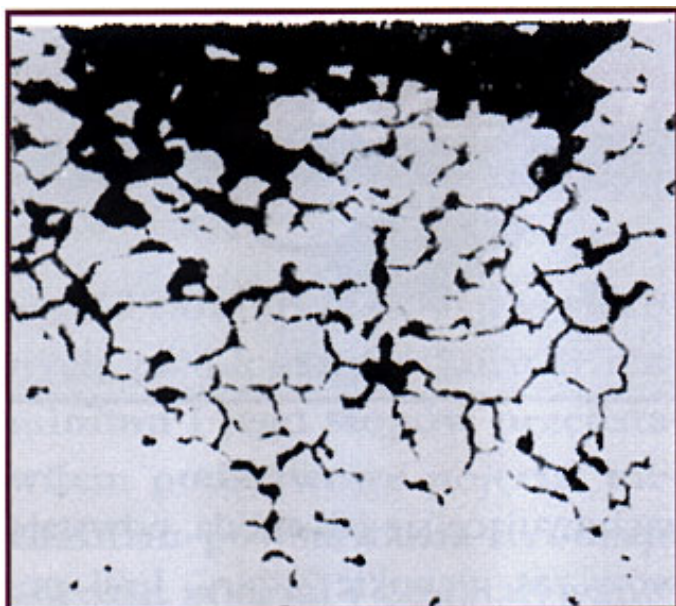
Przykłady korozji w postaci kropek i powierzchniowej przedstawiono na rys. 7.



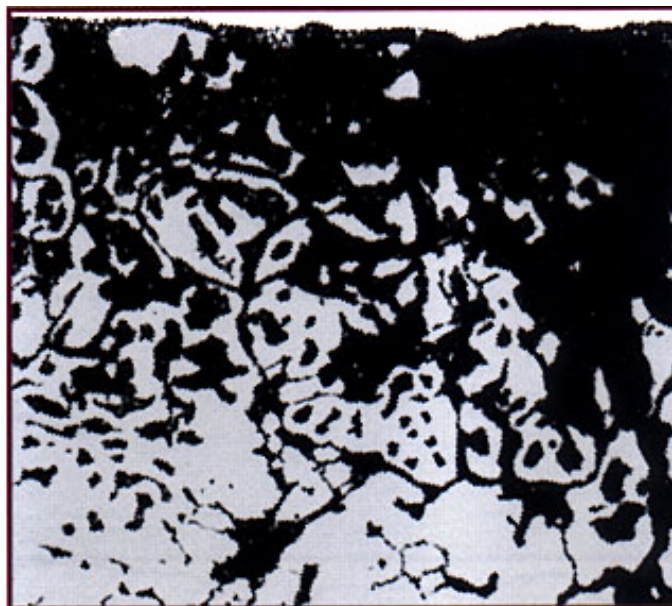
Rys.7. Podpowierzchniowa korozja aluminium (powiększenie 100x)

Korozja lokalna międzykrystaliczna – jest jednym z najczęściej występujących rodzajów korozji i najbardziej niebezpiecznym, ponieważ często na powierzchni wyrobu nie obserwuje się zniszczeń. Materiał, zewnątrznie zdrowy, jest osłabiony wewnątrz i pęka przy niewielkich obciążeniach.

Materiał tworzący granicę ziaren, o niewielkim udziale powierzchniowym, odgrywa rolę anody i styka się z ziarnami o większej powierzchni, zachowującymi się jak katoda. Dlatego przebieg korozji jest bardzo szybki i sięga głęboko w masę stopu. Przyczyną korozji międzykrystalicznej są nieprawidłowości w strukturze lub składzie stopu. Wywoływane są wadliwą



Rys.8. Międzykrystaliczna korozja stopów aluminium
a) stopu AlMg (powiększenie 100x)



b) stopu AlCu (powiększenie 100x)

obróbką cieplną, koncentracją wydzielań, gruboziarnistą strukturą oraz różnicą potencjałów elektrodowych składników strukturalnych.

Wielkość ziarna ma znaczenie głównie w korozji międzykrystalicznej, kiedy na granicach ziaren powstają wydzielenia fazy obcej. Gdy ziarno jest większe, to skłonność korozyjna jest większa, bowiem łączna długość granic ziaren jest mniejsza niż przy ziarnach drobnych (atak na jednostkę długości granicy ziarna jest większy przy ziarnie grubym).

Wartość potencjałów elektrodowych składników struktury i rozdział na mikrokatody i mikroanody mogą decydować o większej lub mniejszej skłonności do korozji międzykrystalicznej.

Rozmieszczenie równomierne powoduje, że stop ma mniejszą skłonność do korozji międzykrystalicznej niż w przypadku zgrupowania wtrąceń na granicach ziaren. Tak więc rozmieszczenie składników stopu jest główną przyczyną korozji.

W przypadku prawidłowej obróbki cieplnej i uzyskanej w ten sposób struktury materiału decydujące znaczenie może mieć ilość składników strukturalnych i potencjały układów wieloelektrodowych (zjawisko to występuje przy przekroczeniu dopuszczalnych zawartości niektórych składników – np. miedzi).

Korozja lokalna warstwowa – jest odmianą korozji międzykrystalicznej i odznacza się silną skłonnością do korozji wzdłuż kierunku przeróbki plastycznej, a nie korozją w głąb materiału.

W opracowaniu artykułu wykorzystano:

1. Praca zbiorowa – Poradnik Galwanotechnika Politechnika, WNT Warszawa 1983
2. Uhlig H.H – Korozja i jej zapobieganie, WNT Warszawa 1976
3. Jelinek T.W – Oberflächenbehandlung von Aluminium Eugen G. LEUZE Verlag 1996
4. Marian Orman, Alicja Golian: Korozja aluminium i jego stopów, Wydawnictwo Śląsk 1963.
5. Herbert Uhlig – Corrosion and Corrosion Control, New York 1971, Wydawnictwo John Wiley and Sons

Inne rodzaje korozji

Korozja cierna – powstaje na styku dwóch metali i jest wynikiem nawet niewielkiego ruchu (np. wibracji) pomiędzy nimi.

Korozja selektywna – korozji ulega jeden lub więcej składników stopu, a pozostała porowata masa zachowuje kształt detalu. Szczególnie często zjawisko to może występować w stopach aluminium i miedzi, a metalem ulegającym korozji selektywnej jest aluminium.

Korozja naprężeniowa – jest również rodzajem korozji międzykrystalicznej i zachodzi wtedy, gdy w metalu występują naprężenia wewnętrzne wskutek obróbki plastycznej, odlewniczej, cieplnej, mechanicznej lub działają obciążenia zewnętrzne. W miejscach spiętrzenia naprężeń powstają pęknięcia wzdłuż granic ziaren.

Największą skłonność do korozji naprężeniowej mają stopy przerabiane plastycznie, głównie AlZnMg, AlMg, AlMgSi i stopy AlCu.

Korozja nitkowa – wyroby aluminiowe zabezpieczone powłokami malarskimi mogą ulegać korozji, której produkty mają kształt cienkich włókien. Szerokość nitek może wynosić nawet 1,5 mm. Każda nitka rośnie ze stałą szybkością ok. 0,4 mm na dzień, w różnych kierunkach, lecz nitki nigdy się nie krzyżują. Z chwilą gdy główka nitki napotyka inną nitkę, przesuwają się w innym kierunku lub jej wzrost zostaje zatrzymany.

