

KOROZIJA ALUMINIJA IN NJEGOVIH ZLITIN

Gregor Žerjav, Matjaž Finšgar

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

POVZETEK

V članku so predstavljene lastnosti aluminija in njegovih zlitin. Posebna pozornost je namenjena sestavi aluminijevih zlitin ter vplivu sestave na njihovo korozijsko odpornost. V nadaljevanju članka so predstavljene različne vrste korozije, ki jim je izpostavljen aluminij in njegove zlitine. Vrsta korozijskega napada je odvisna predvsem od okolja, kateremu je izpostavljen aluminij in njegove zlitine, ter od sestave zlitin. Predstavljene so tudi različne oblike protikorozijske zaščite aluminija in njegovih zlitin.

Gljučne besede: korozija, aluminij, aluminijeve zlitine, protikorozijska zaščita

Corrosion of aluminum and its alloys

ABSTRACT

This article discusses properties of aluminum and its alloys and how the composition of aluminum alloys affects their corrosion resistance. The article also presents different corrosion types, which attack aluminum and its alloys. The type of corrosion attack depends primarily on the environment in which the aluminum and its alloy are exposed and in the case of alloys, their composition. Moreover, this article also presents different ways of corrosion protection of aluminum and its alloys.

Keywords: corrosion, aluminum, aluminum alloys, corrosion protection

1 UVOD

Aluminij se po navadi obravnava kot drugi (za železom) najpomembnejši material. Aluminij je tretja najpogostejša kovina v zemeljski skorji in na sploh četrta najpogostejša kovina. Ta kovina ima posebne mehanske lastnosti glede na njeno nizko gostoto, ki je $2,7 \text{ g/cm}^3$, kar je nekoliko manj kot tretjina gostote za jekla. Cena materiala je relativno nizka in njegove zlitine zagotavljajo visoko razmerje med trdnostjo in maso. Aluminij in njegove zlitine so nemagnetne in imajo visoko električno in toplotno prevodnost.

Aluminij in aluminijeve zlitine lahko zlahka obdelujemo z velikim številom kovinsko obdelovalnih

tehnologij, še posebej gre poudariti tehnologijo iztiskovanja ali ekstruzijo aluminija in aluminijevih zlitin. Pri tem procesu vročo kovino stisnemo skozi nastavek in tako dobimo izdelke z želeno obliko oziroma profilom. Ta lastnost omogoča uporabo aluminija in njegovih zlitin v različnih profilih. Reciklaža in ponovna uporaba aluminija in aluminijevih zlitin je popolna, kar pomeni, da so reciklirana kovina in izdelki iz nje zelo primerljive kakovosti in lastnosti kakor pred reciklažo [1].

2 ALUMINIJEVE ZLITINE

Pri aluminijevih zlitinah na splošno govorimo o zlitinah, ki se ne dajo toplotno obdelovati (serija 1xxx, 3xxx, 4xxx in 5xxx), in tistih, ki se dajo (serije 2xxx, 6xxx in 7xxx). Za zlitine, ki se ne dajo toplotno obdelovati, splošno velja, da imajo visoko odpornost proti splošni koroziji. V **tabeli 1** so predstavljene sestave in lastnosti aluminijevih zlitin [2].

Zlitine serije 1xxx so tehnično čiste in vsebujejo najmanj 99 % aluminija. V primerjavi z drugimi zlitinami aluminija imajo zelo majhno trdnost, vendar zelo visoko sposobnost oblikovanja in obdelovanja. Zlitine serije 3xxx (zlitine Al-Mn-Mg in Al-Mn) imajo podobne značilnosti kot serija 1xxx, vendar višjo trdnost. Zlitine serije 4xxx (zlitine Al-Si) imajo manjšo trdnost in se uporabljajo za spajkanje in varjenje izdelkov ter za oblaganje arhitekturnih izdelkov. Te zlitine postanejo sive po anodizaciji. Silicij ima le majhen efekt na korozijsko vedenje teh zlitin. Zlitine serije 5xxx (Al-Mg) so najtrše med zlitinami aluminija, ki se ne dajo toplotno obdelovati. Magnezij je med najbolj topnimi elementi v aluminiju. Te zlitine so v primerjavi z drugimi bolj odporne proti

Tabela 1: Sestava in lastnosti aluminijevih zlitin [2,3]

Serija	Sestava	Natezna trdnost (MPa)	Tališče (°C)	Gostota (kg m ⁻³)	Toplotna prevodnost pri 20 °C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Električna upornost pri 20 °C (10 ⁻³ μΩ m)
1xxx	Al	70–175	645–660	2700–2720	225–243	26,7–33,9
2xxx	Al-Cu-Mg (1–2 % Cu)	170–310	502–645	2760–2840	113–193	34–62
3xxx	Al-Cu-Mg-Si (3–6 % Cu)	380–520				
3xxx	Al-Mn-Mg	140–280	629–657	2710–2730	159–193	34–43
4xxx	Al-Si	105–350	575–630	2680	163	40
5xxx	Al-Mg (1–2 % Mg)	140–280	574–657	2640–2710	117–201	32–59
5xxx	Al-Mg-Mn (3–6 % Mg)	280–380				
6xxx	Al-Mg-Si	150–380	570–655	2690–2710	153–218	29–43
7xxx	Al-Zn-Mg	380–520	477–645	2780–2830	137–180	36–52
7xxx	Al-Zn-Cu-Mg	520–620				

splošni koroziji v šibko bazičnem mediju. Uporabljajo se predvsem za dekorativne gradbene elemente.

Med zlitinami, ki jih je mogoče toplotno obdelovati, so zlitine serije 6xxx (Al-Mg₂Si, zmerno trdne aluminijeve zlitine), primerljivo odporne proti splošni koroziji, kot so zlitine, ki se ne dajo toplotno obdelovati. Te zlitine se uporabljajo zelo pogosto v izdelkih za avtomobilsko industrijo, ker jih je lahko preoblikovati in jih je mogoče utrditi. Tudi zlitine serije 7xxx, ki ne vsebujejo bakra, so odporne proti splošni koroziji.

Druge zlitine, ki se dajo toplotno obdelovati, imajo bistveno slabšo odpornost proti splošni koroziji. To so zlitine serij 2xxx (Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Si-Mg) in 7xxx (Al-Zn-Mg-Cu, torej tiste iz te serije, ki vsebujejo baker). To je posledica prisotnosti bakra v zlitinah, ki pa bistveno poveča trdnost materiala, kar se uporablja v letalski in vesoljski tehnologiji.

3 KOROZIJA ALUMINIJA

Odpornost proti koroziji ultračistega aluminija je višja kot aluminija z neko stopnjo nečistoč. Ko govorimo o visoki korozijski odpornosti aluminija, imamo po navadi v mislih aluminij s tvorjeno oksidno površinsko plastjo. V Pourbaixovem diagramu so predstavljeni termodinamski pogoji, pri katerih so oksidi stabilni (slika 1). Oksidna plast je stabilna v pH-intervalu med okoli 5 in 8,5 (najbolj stabilna je pri pH 5). Meje pasivnega območja se lahko spreminjajo s temperaturo, specifično obliko nastale oksidne prevleke ter s prisotnostjo snovi, ki jih lahko tvorijo z aluminijem topne komplekse ali netopne soli. V kislem aluminij korodira do Al³⁺, v bazičnem pa se tvori aluminat (AlO₂⁻). V kislem mediju se aluminij raztopi v Al³⁺ po enačbi:



V bistvu se raztopi oksidna plast in nastanejo ioni Al³⁺.



Obstaja nekaj izjem, kjer aluminij korodira počasneje kot navadno pri kislem mediju. Primer je očetna kislina, dušikova kislina (koncentracije višje od 80 %) in žveplove kislina (koncentracije 98–100 %). Čist aluminij je odporen proti koroziji v 25-odstotni žveplove kislini pri sobni temperaturi, kjer je hitrost razpadanja med 0,18 in 0,3 mm na leto. Vendar protikorozijska odpornost pada z večanjem vključkov v aluminijevih zlitinah. V kromovi in žveplove kislini ali mešanici le-teh lahko debelino oksidne plasti povečamo z anodizacijo. Spodbudi se raztapljanje aluminija in tvorjenje oksidov na površini. Hitrost raztapljanja oksidne plasti je nižja kakor hitrost na-

stajanja novih oksidov. Nastanejo homogene protikorozijsko zaščitne plasti.

Prav tako je korozija počasnejša od običajne za alkalen medij v amonijevem hidroksidu koncentracije višje od 30 %. Korozijska odpornost se predpisuje nastanku tanke pasivne plasti aluminijevega oksida, ki ima nizko prevodnost in zavira katodni del korozijske reakcije. V kloridnih raztopinah lahko pride do nastanka jamičaste korozije. V alkalnih raztopinah se aluminij raztaplja po naslednji reakciji:

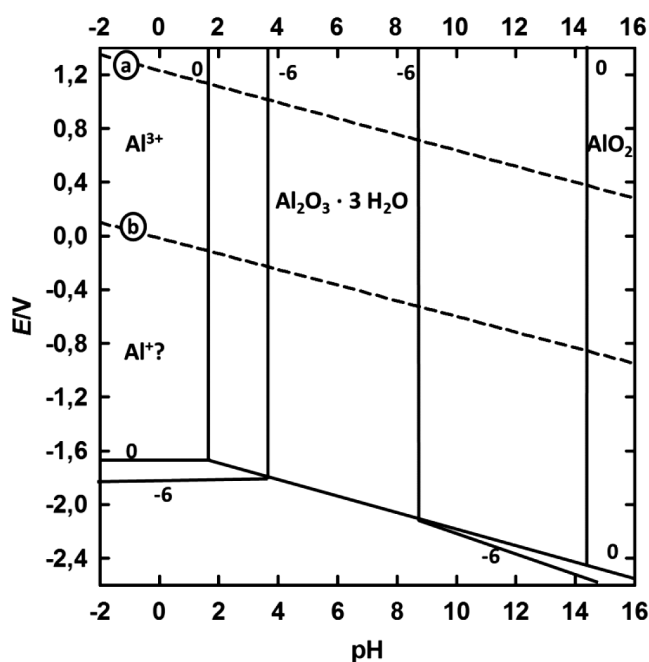


Oksidna plast se raztaplja po enačbi:



Korozijska hitrost aluminija je zelo hitra tudi v bazičnih raztopinah NaOH ali KOH. Zlitine z vsebnostjo magnezija okoli 4 % so bolj odporne proti koroziji v alkalnih raztopinah kot druge aluminijeve zlitine.

Kot že omenjeno, je najpomembnejša lastnost aluminija ta, da na svoji površini tvori plast, ki je sestavljena iz oksidov. Oksidna plast je močno vezana s površino aluminija in pomeni pregrado. Debelina oksidne plasti, tvorjene v zraku pri sobni temperaturi, je približno 5–10 nm. Debelejše plasti lahko tvorimo pri višjih temperaturah s potopitvijo v vodo pri temperaturi vrelišča ali pa z uporabo pare. Kadar pride do poškodbe oksidne plasti, se plast v večini okoljih obnovi in ponovno ščiti aluminij pred korozijo. V okoljih, v katerih se oksidna plast ne more ponovno obnoviti, pride do korozije aluminija.



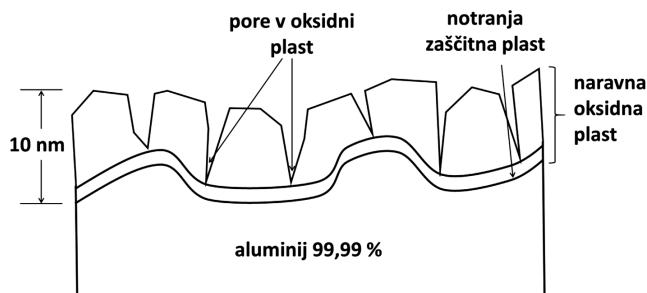
Slika 1: Pourbaixov diagram za sistem Al/H₂O pri 25 °C [2, 4, 5]

Slika 2 prikazuje, kako je naravna oksidna plast, tvorjena v normalni atmosferi, sestavljena iz dveh plasti. Tik ob kovini se v nekaj milisekundah tvori kompaktna amorfna zaščitna plast oksidov, ki deluje kot prepreka. Ta zaščitna prepreka se nemudoma in neodvisno od temperature tvori na površini aluminija, kadar le-ta pride v stik z zrakom. Temperatura vpliva na končno debelino notranje zaščitne plasti. Na površini notranje zaščitne plasti se zaradi reakcije z okoljem tvori debelejša, porozna plast hidratiziranega oksida. Kemijske lastnosti oksidov vplivajo na korozijske lastnosti aluminija in njegovih zlitin. Porozne plasti oksidov dosežejo končno debelino šele po dolgoročni izpostavitvi aluminija korozijskemu mediju.

Pri nizkih temperaturah se pretežno tvori bajerit (aluminijev hidroksid, $\text{Al}(\text{OH})_3$), medtem ko pri visokih temperaturah bemit ($\text{AlO}(\text{OH})$). Med procesom staranja aluminijevega hidroksida, ki je sprva v amorfni obliki, se lahko tvorijo tudi druge oblike aluminijevega hidroksida, kot so gipsit ali hidragilit. Te se tvorijo predvsem takrat, kadar so prisotni ioni alkalijske kovine. Zaščitna plast oksidov se v vodi ali vodni pari preneha tvoriti pri temperaturi višji od $230\text{ }^\circ\text{C}$ in ves aluminij, ki je bil izpostavljen korozivnemu mediju, se pretvori v oksid.

Naravna oksidna plast je rezultat ravnotežja, ki teži k tvorjenju kompaktne zaščitne plasti, in sile, ki teži k uničenju le-te. V okoljih, kot je na primer vroč zrak, kjer je odsotna destruktivna sila, je naravna oksidna plast sestavljena le iz kompaktne zaščitne plasti. V primeru prevelike destruktivne sile je hidratizacija zaščitne plasti hitrejša kakor njena tvorba, kar ima za posledico zelo tanko zaščitno plast. Le v okoljih, kjer sta sili v ravnotežju, nastanejo relativno debele naravne oksidne plasti [2, 4, 5].

Vpliv kisika na korozijo aluminija je signifikanten. To je še posebej izrazito v kisljih raztopinah, kjer je vpliv kisika na korozijo bolj izrazit kot za druge kovine. V deaeriranih raztopinah je korozija aluminija počasna. Vodik in dušik ne vplivata na korozijo aluminija (njuna prisotnost bo vplivala le na koncentracijo kisika). Zanimivo je, da CO_2 in H_2S malenkost



Slika 2: Shema naravne oksidne plasti, ki se tvori na površini aluminija [2].

upočasnita hitrost korozijske reakcije, kar je v nasprotju z jekli. V vodnih raztopinah H_2S nastane jedkanje aluminija, vendar počasneje, kot je to pri bakru ali jeklih. Po drugi strani pa je hitrost korozije aluminija v HCl zelo hitra.

Korozijska hitrost aluminija se upočasnjuje z zniževanjem temperature (pod sobno temperaturo). Po drugi strani pa se z višanjem temperature povečuje hitrost korozije do temperature okoli $80\text{ }^\circ\text{C}$. Pri višanju temperature nad okoli $80\text{ }^\circ\text{C}$ pa se hitrost korozije ponovno zmanjšuje. Raztopine, ki vsebujejo bakrove in kloridne ione so za aluminij zelo korozijsko občutljive. Po drugi strani pa silikati in kromati inhibirajo korozijo aluminija v alkalnem.

3.1 Galvanska korozija aluminija

Aluminij in njegove zlitine imajo pogosto bolj negativni korozijski potencial kot mnoge kovine in zlitine. Zato bodo pri električnem kontaktu aluminij ali aluminijeve zlitine predstavljale anodo glede na drug kovinski material in bo prišlo do galvanske korozije [6].

Za nevaren električen stik aluminija in njegovih zlitin se vedno ima, kadar imamo opravka z bakrom in njegovimi zlitinami. Zanimiv primer je stik aluminijevih zlitin, ki so pogosto okrasni detajli (npr. ograj), z impregniranim lesom, saj se kot impregnacijsko sredstvo pogosto uporablja modra galica.

Stik aluminija in njegovih zlitin z nerjavnimi jekli ni zelo problematičen v okolju (tudi industrijskem), kjer v ozračju ni mnogo soli. Po drugi strani pa je hitrost galvanske korozije v zadnjem primeru mnogo hitrejša ob takšnem stiku v območjih morske obale ali v morski vodi. V nekaterih naravnih vodah pa lahko pride ravno do obratnega efekta – korozije nerjavnih jekel in zaščite aluminija. To sledi iz dejstva, da je korozijski potencial aluminija ali aluminijevih zlitin bolj pozitiven kot tisti za nerjavna jekla v tem mediju. Treba je poudariti, da bomo takšne primere zasledili zelo redko.

Pri električnem stiku cinka in aluminija ali aluminijevih zlitin pomeni cink anodo v mnogih nevtralnih in kisljih medijih. Torej bo prišlo do oksidacije cinka. Obratno je v mnogih alkalnih medijih, kjer se korozijski potenciali spremenijo tako, da je aluminij anoda glede na cink. Prav tako je korozijski potencial magnezija pogosto bolj negativen od korozijskega potenciala aluminija.

Ker je korozijski potencial aluminija bolj negativen od mnogih kovin in zlitin, razen od tistega za cink in magnezij, je treba biti pazljiv pri stikih teh kovinskih materialov še posebej, če je površina aluminija in njegovih zlitin majhna v primerjavi z bolj žlahtnim materialom. Pogosto se takšno galvansko korozijo

rešuje z izolacijo in preprečevanjem kontakta kovinskih materialov [6].

3.2 Interkristalna korozija (angl. intergranular corrosion)

Kadar gledamo na kovino na nivoju kristalnih zrn, lahko korozija poteka na dva načina. Lahko se širi v vse smeri in vpliva na vsa kristalna zrna komponent, ki tvorijo kovino oziroma zlitino. Tej koroziji rečeno transkristalna korozija in se širi s kristalnimi zrni ter tako prizadene celotno kovino. Interkristalna korozija se pojavi na mejah kristalnih zrn in v njihovi okolici ter v nasprotju s transkristalno korozijo prizadene manjše območje kovine oziroma zlitine. Kristalna zrna niso prizadeta in delujejo kot katoda, medtem ko so kristalne meje korodirajočega materiala anodne. Razlika v potencialih mora biti vsaj 100 mV, da pride do poteka korozije. Interkristalna korozija lahko nastopa sama ali v povezavi z jamičasto korozijo. Interkristalna korozija prodira hitreje v notranjost materiala kakor jamičasta. Globina prodiranja je omejena z transportom kisika (pri jamičasti koroziji) in korozijskih produktov, saj so nastale špranje zelo ozke. Ko doseže končno globino se začne korozija širiti lateralno po celotni površini kovine [2, 3].

V aluminijevih zlitinah, kot so Al-Mg ali Al-Zn-Mg-Cu, so oborine Mg_2Al_3 , $MgZn_2$ in Al_3Zn_3Mg bolj anodne kakor preostala matrica. V Al-Cu-zlitinah pa so oborine $CuAl_2$ in Al_3Cu_3Mg bolj katodne od preostanka matrice. V obeh primerih pride do korozijskega napada na mejah kristalnih zrn. Dovzetnost zlitine na interkristalno korozijo lahko nadzorujemo z pravilno pripravo zlitin, saj tako lahko vplivamo na velikost, število in razporeditev kristalnih zrn v zlitini. Vplivamo lahko tudi s pravilno izbiro legirnih elementov in količino le-teh v zlitini. Hitro ohlajanje zlitin serije 2xxx ima za posledico boljšo odpornost proti interkristalni koroziji. Serija 5xxx z manj kot 3 % magnezija je odporna v primerjavi s interkristalno korozijo, pojavi se le, kadar so zlitine dolgoročno izpostavljene visokim temperaturam (nad 100 °C), kislinskim medijem (npr. kislina raztopina amonijevega nitrata pri temperaturi večji od 150 °C) ali vodnim medijem pri temperaturi višji od 80 °C. Zlitine serije 5xxx z več kot 3 % magnezija so dovzete za interkristalno korozijo, saj nastaja anoden Mg_2Al_3 . Protikorozijska odpornost serije 5xxx na interkristalno korozijo pada z večanjem deleža magnezija, z daljšim časom izpostavitve korozivnemu okolju in večanjem temperature le-tega.

Serije 6xxx so manj dovzete za interkristalno korozijo kakor seriji 2xxx in 7xxx. Tukaj nastane $MgSi_2$, ki spodbudi nastanek korozije. Pri seriji 7xxx je komponenta $MgZn_2$ tista, ki je napadena med

interkristalno korozijo. Odpornost zlitin 7xxx lahko povečamo s kaljenjem [2,4].

3.3 Luščenje (angl. exfoliation)

To je posebna oblika interkristalne korozije, saj lahko poteka vzdolž mej kristalnih zrn. Korozijski produkti, ki so nastali med mejami kristalnih zrn, povzročijo trenje med kristalnimi zrni in posledično luščenje in nabrekanje ter dvigovanje plasti materiala. Luščenje se pojavi predvsem pri produktih, kjer je kovina uporabljena v tankih plasteh oziroma ploščah, kjer so kristalna zrna podolgovate oblike. Pojav luščenja spodbujajo povečana temperatura, prisotnost soli v okolju in uporaba sredstev za odmrzovanje. Primer tega je uporaba aluminijeve zlitine 2024 za izdelavo avtomobilskih koles, pri katerih niso ugotovili pojava korozije pri uporabi v suhem okolju. Samo v nekaj letih uporabe v hladnem in mokrem okolju, kjer so pogosto solili cestišča med zimskim časom, so na istem materialu opazili pojav luščenja.

Seriji zlitin 1xxx in 3xxx sta najbolj odporni proti pojavu luščenja. Pojav pa so ugotovili pri seriji 5xxx, kadar so bile zlitine hladno obdelane in uporabljene v morskem okolju. Pri serijah 2xxx in 7xxx se luščenje pojavi le pri zlitinah, ki imajo podolgovata kristalna zrna. Na primer plošča iz zlitine 2024 debeline 13 mm je bila pri preizkusih bolj dovzeta za luščenje kakor plošča debeline 50 mm ali več. Izdelki, narejeni z ekstruzijo so manj dovzetni za luščenje, saj so se kristalna zrna rekristalizirala. Tako lahko rečemo, da na pojav luščenja lahko vplivamo s pravilno izbiro postopka obdelave in priprave zlitin, saj le-ta med drugim tudi določa obliko kristalnih zrn v zlitini [2–4].

3.4 Jamičasta korozija (angl. pitting corrosion)

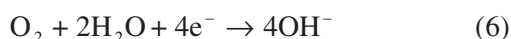
Za jamičasto korozijo je značilen pojav vdolbin in jamic nepravilnih oblik na površini kovine. Premer in globina jamic je odvisna od vrste materiala, korozivnega medija in od lastnosti okolja, kateremu je izpostavljen aluminij in njegove zlitine. Jamičasta koroziji aluminija poteka predvsem v medijih z nevtralnim pH, kot so morska voda, vlažen zrak, površinske vode itn. Korozijski produkti, ki nastanejo pri koroziji aluminija, pokvarijo estetski videz izdelka, saj se nalagajo na površini aluminija v obliki belih kosmičev. Velikost kosmičev je večja kakor jamice, katere prekrivajo (slika 3). Korozija se bo pojavila že nekaj tednov po permanentnem stiku aluminija z vodnimi mediji. Število jamic na površini aluminija se poveča z naraščanjem temperature vodnega medija.

Prisotnost kloridnih ionov spodbudi nastanek jamičaste korozije. Kloridni ioni se vežejo na naravno oksidno plast, čemur sledi deformacija oksidne plasti

v najšibkejših točkah in nastanek nekaj nanometrov širokih razpok. Rast razpok se po nekaj dnevih ustavi in razpoke se repasvirajo. Pri ponovni polarizaciji repasvirane razpoke mirujejo in pojavijo se nove. Na katodnih področjih se kisik počasi reducira. Ta področja so medkristalne faze pod oksidno plastjo, ki jih le-ta prekriva. Plast na površini razpoka in aluminij se hitro oksidira, pri čemer nastane kompleksen kloridni intermediat AlCl_4^- . Na dnu jamice se ustvari anoda, na kateri poteče reakcija oksidacije:



Zunaj jamice poteče reakcija redukcije na katodi: vodni medij:

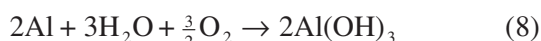


kisli medij:



Pri stabilni anodi nastane vedno večja jamica, nastajanje ionov OH^- in porabljanje ionov H^+ bo lokalno vodilo do prebitka ionov OH^- in alkalnega pH korozivnega medija.

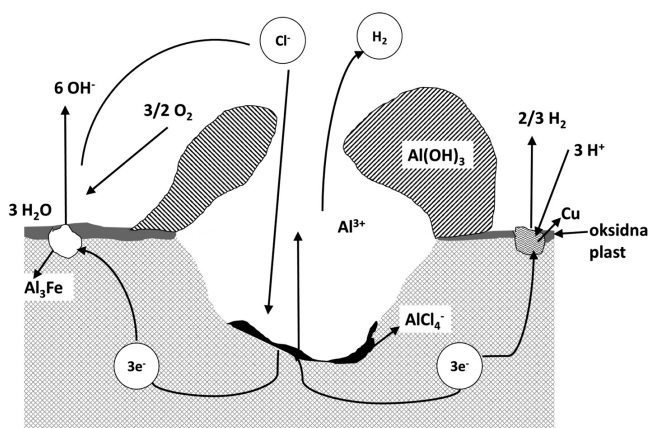
Splošna enačba jamičaste korozije na površini aluminija je:



Raztapljanje aluminija z nastankom ionov Al^{3+} na dnu jamice vodi do nastanka električnega polja, ki privlači ione Cl^- na dno jamice, kemijsko nevtralizira raztopino in spodbudi nastanek aluminijevih kloridov. Enačba prikazuje hidrolizo aluminijevih kloridov ali kompleksa AlCl_4^- :



Zaradi tega se korozivni medij na dnu jamice zakisa do pH 3, postane agresiven in kot posledica se jamica začne širiti in večati. Ioni Al^{3+} , koncentrirani na dnu jamice, difundirajo proti izhodu iz jamice in prehajajo v vedno bolj alkalen korozivni medij zunaj



Slika 3: Mehanizem jamičaste korozije aluminija [3,4]

jamice. Pride do alkalne reakcije in nastanka oborine $\text{Al}(\text{OH})_3$. Majhni mehurčki vodika, ki nastanejo pri redukciji H^+ , porinejo nastali aluminijev hidroksid proti izhodu jamice, kjer se poseda in tvori bele kosmiče. Koncentracijski gradient reaktantov narašča od dna jamice proti izhodu. Korozijski produkti se nabirajo na izhodu iz jamice in ga tako blokirajo, kar ima za posledico oviranje izmenjave ionov Cl^- in rast jamice [3,4].

Proti jamičasti koroziji je najbolj odporen čisti aluminij (99 %). Od vseh komercialnih aluminijevih zlitin je najbolj odporna serija 5xxx z manj kot 3 % magnezija, ki ji sledi serija 3xxx. Vključki AlMn v seriji 3xxx imajo korozijski potencial podoben čistemu aluminiju in tako niso podani pogoji za nastanek jamičaste korozije. Zlitine, ki vsebujejo več kako 0,15 % bakra, so bolj izpostavljene jamičasti koroziji, predvsem v okoljih, ki vsebujejo kloride. Prav tako se z večanjem deleža železa poveča afiniteta do nastanka jamičaste korozije. Podoben efekt najdemo pri zlitinah serije 6xxx. Seriji 7xxx in 2xxx sta najmanj odporni proti nastanku jamičaste korozije, saj vsebujeta velik delež bakra [2].

4 PROTIKOROZIJSKA ZAŠČITA

4.1 Anodizacija

Anodizacija je elektrokemijski postopek, pri katerem se aluminijeva naravna oksidna plast poveča tako, da predstavlja površina aluminija anodo v elektrolitski celici. Plast anodiziranega oksida je debelejša (5–30 μm) kakor naravna oksidna plast. Anodizacija se uporablja za dekoracijo produktov, narejenih iz aluminija in njegovih zlitin, za zaščito pred vremenskimi vplivi, abrazijo, za boljši oprijem organskih prevlek, za izboljšanje dielektričnih lastnosti itn.

V uporabi je več vrst anodizacijskih postopkov. Anodizacija v žvepleni kislini je najpogostejša oblika anodizacije in se uporablja za zaščito pred atmosfersko korozijo, saj izdelki dalj časa obdržijo svoj prvotni videz (barvo). Kromova kislina se uporablja za anodizacijo serij 2xxx in 7xxx pri uporabi le-teh v vesoljske namene. Redko se uporabljajo tudi druge kisline, kot so fosforna, oksalna, borova itn., predvsem za anodizacijo izdelkov, ki so izpostavljeni ekstremnim razmeram. Primernost aluminijevih zlitin za postopek anodizacije je odvisen od mikrostrukture in sestave le-teh, saj imajo anodizirane prevleke, nastale na različnih aluminijevih zlitinah, različne lastnosti. Anodizirajoče prevleke imajo, tako kot naravna oksidna plast, slabo korozijsko odpornost v alkalnih in kislih medijih in ne preprečujejo rizika nastajanja galvanske korozije [2–4].

4.2 Konverzijske prevleke

Konverzijske prevleke so sestavljene iz slabo topnih fosfatnih ali kromovih oksidov, ki so močno vezani na površino aluminija in njegovih zlitin. Prevleke vplivajo na videz, korozijski potencial, električno upornost, površinsko trdoto in druge površinske lastnosti tako obdelanih površin aluminija in njegovih zlitin. Konverzijske prevleke nastanejo s kemijskim oksidacijsko-redukcijskim postopkom na površini aluminija, medtem ko je anodizacija elektrokemijski postopek. Konverzijske prevleke so se izkazale za dobre inhibitorje korozije ob souporabi organskih inhibitorjev.

Najboljšo protikorozijsko zaščito aluminija so pokazale kromatne konverzijske prevleke. Protikorozijska učinkovitost kromatnih prevlek narašča z njihovo debelino, vendar le do določene debeline, kjer se začne tvoriti porozna plast. Učinkovitost se pripisuje prisotnosti tako heksavalentnega in trivalentnega kroma. Trivalenten krom v prevleki nastopa kot netopen hidrirani oksid. Med korozijskim napadom kloridnih ali katerih drugih korozijskih ionov se heksavalenten krom reducira v netopen trivalenten in tako zaščiti aluminij pred korozijo. Kromatne prevleke se uporabljajo za zaščito izdelkov, uporabljenih v letalski in vesoljski industriji, za zaščito tuljav, izdelkov, narejenih s postopkom ekstruzije, za zaščito toplotnih izmenjevalnikov in kontejnerjev.

Vendar je slaba stran kroma njegova toksičnost. Predvsem pomeni veliko nevarnost heksavalentnega kroma, ki mu prepisujejo vpliv na povzročanje pljučnega raka. Alternative so organske konverzijske prevleke, konverzijske prevleke na osnovi redkih zemelj, trivalentnega kobalta in mangana [2].

4.3 Barve in organske prevleke

Pred nanosom organskih prevlek moramo površino aluminija predhodno očistiti in pripraviti. Postopek obsega razmaščevanje površine, sledi odstranitev obstoječih oksidov, nanos osnovnega sloja in primerja. Za izdelke, uporabljene na prostem, se pred nanosom primerja uporablja postopek anodizacije ali konverzijske prevleke.

Končen nanos je izbran glede na razmere v okolju, v katerem bo izdelek uporabljen. Na primer, da preprečimo rast alg, školjk in drugih morskih organizmov v morskem okolju, uporabimo za končen nanos barve, ki preprečujejo obraščanje. V dekorativne namene lahko nanese prozoren lak, ki daje aluminiju sijoč videz. Pri živilski industriji lak obarvamo, da se resnično prepričamo, da je bil pravilno nanesen. V živilski industriji moramo biti pozorni zaradi higienskih zahtev, da v laku ni luknjic. Poseben primer organskih prevlek na površini aluminija so tudi

prevleke na osnovi politetrafluoroetilena (PTFE ali teflon), ki se uporabljajo za zaščito izdelkov, izpostavljenih visokemu tlaku in temperaturam [2, 3].

4.4 Korozijski inhibitorji

Korozijski inhibitorji lahko vplivajo na lastnosti korozijskega medija in ga naredijo manj agresivnega za kovino. Drugi način delovanja inhibitorjev je modifikacija površine aluminija, na katero se vežejo in tvorijo prevleko. Glede na fizikalno-kemijski mehanizem delovanja ločimo inhibitorje na:

- inhibitorje, ki vplivajo na pH korozivnega medija,
- inhibitorje, ki tvorijo netopne aluminijeve spojine,
- inhibitorje, ki tvorijo zaščitno prevleko na površini aluminija (kromati, fosfati itn.),
- inhibitorji, ki tvorijo organske prevleke (amidi, sulfati).

Kot že omenjeno zgoraj, se inhibitorji delijo tudi na elektrokemičen mehanizem delovanja:

- inhibitorji z mešanim učinkom delovanja, saj zavirajo tako katodno kot anodno korozijsko reakcijo,
- anodni inhibitorji, ki zavirajo anodno korozijsko reakcijo (silikati, volframati, permanganati, fosfati, kromati, nitrati itn.),
- katodni inhibitorji, ki zavirajo katodno korozijsko reakcijo.

Inhibitorji se lahko na površino kovine vežejo s kemisorpcijo ali fizisorpcijo. Uporabljajo se predvsem za zaščito aluminija v zaprtih sistemih, kot so hladilni sistemi v avtomobilskih motorjih, solarnih celicah itn. Dodajajo se tudi pri procesu jedkanja aluminija, kjer želimo preprečiti napad kisline na aluminij. Silikati in fluorosilikati se dodajajo pri čiščenju opreme z alkalnimi čistili v živilski industriji. Med pogostejšimi inhibitorji korozije aluminija so natrijev silikat, ben-zotriazol, natrijev fluorosilikat, amonijev nitrat, natrijev fosfat, amini in trimetilamin. Predvsem je pomembna prava izbira inhibitorja glede na okolje, kateremu je izpostavljen aluminij [2,3].

5 SKLEP

Aluminij je zaradi svojih posebnih mehanskih lastnosti ena najbolj uporabljenih kovin na svetu. Uporaba aluminija in njegovih zlitin se v svetu vedno bolj povečuje. Pri uporabi aluminija in njegovih zlitin v različnih okoljih lahko pride do pojava korozije, kar ima za posledico propad materiala in posledično ekonomske izgube in ekološko onesnaženje okolja. Dobra lastnost čistega aluminija je, da tvori oksidno površinsko plast, ki ga zaščiti pred korozijo. Vendar se pogosteje uporabljajo aluminijeve zlitine, ki imajo izboljšane mehanske lastnosti kakor čisti aluminij,

vendar se na njihovih površinah tvori precej manj protikorozijsko učinkovita zaščitna plast kakor na površini čistega aluminija.

V tem delu je predstavljenih nekaj možnosti protikorozijske zaščite aluminija in njegovih zlitin. Izbira prave protikorozijske zaščite je odvisna predvsem od namena uporabe izdelka, okolja, v katerem je uporabljen izdelek, in od uporabljenega materiala za izdelavo izdelka.

6 LITERATURA

- [1] J. G. Kaufman, Introduction to aluminum alloys and tempers, *ASM International*, Russell, 2000
- [2] J. R. Davis, Corrosion of aluminum and aluminum alloys, *ASM International*, Russell, 1999
- [3] C. Vargel, Corrosion of aluminium, *Elsevier*, Oxford, 2004
- [4] R. Winston Revie, Uhlig's corrosion handbook (Third edition), *John Willey & Sons Inc.*, New York, 2011
- [5] M. Stratmann, G. S. Frankel, Corrosion and oxide films, *Wiley-VCH*, Weinheim, 2003
- [6] M. Finšgar, *Vakuumist*, 32 (2012) 2, 13–15