

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ – ΑΝΟΔΙΩΣΗ

Εισαγωγή

- Το γαλβανικό κελί (γαλβανική διάβρωση) είναι μια ηλεκτροχημική αντίδραση οξειδωσης-αναγωγής (redox), η οποία συμβαίνει όταν δύο ανόμοια μέταλλα ή κράματα έρχονται σε ηλεκτρική επαφή και στο περιβάλλον τους υπάρχει ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη.
- Στην πράξη, οι ηλεκτρολύτες είναι υδατικά διαλύματα αλάτων, οξέων και βάσεων.
 - Ηλεκτροχημεία της γαλβανικής διάβρωσης
 - Παράγοντες της γαλβανικής διάβρωσης

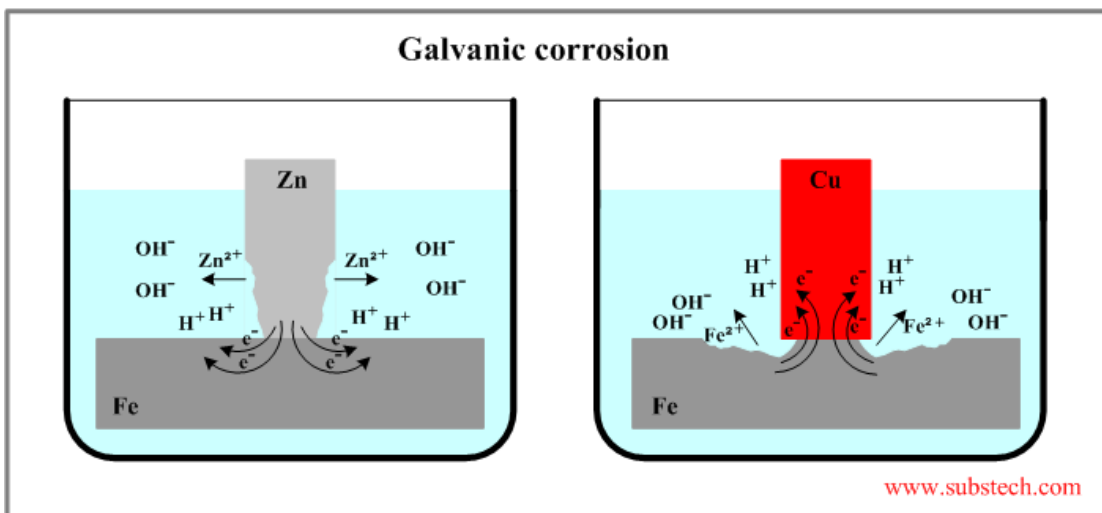
Παθητικοποίηση

Ηλεκτροχημεία της γαλβανικής διάβρωσης

Όταν δύο μέταλλα σε επαφή βυθίζονται σε έναν ηλεκτρολύτη σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο, στο οποίο το μέταλλο που έχει μικρότερη τιμή δυναμικού (υψηλότερη θέση στον πίνακα της ηλεκτροχημικής σειράς) θα οξειδωθεί (ανοδική αντίδραση) και το μέταλλο που έχει υψηλότερη τιμή (χαμηλότερη θέση στον πίνακα της ηλεκτροχημικής σειράς) θα δώσει καθοδική αντίδραση στην επιφάνειά του.

Η αλγεβρική διαφορά μεταξύ των δυναμικών ηλεκτροδίου των δύο μετάλλων είναι η κινητήρια δύναμη της γαλβανικής διάβρωσης.

Δύο παραδείγματα γαλβανικής διάβρωσης που παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα.



Το πρότυπο είναι το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Αυτό αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο Pt βυθισμένο σε 1M HCl με έκλυση H₂ σε πίεση 1 atm.

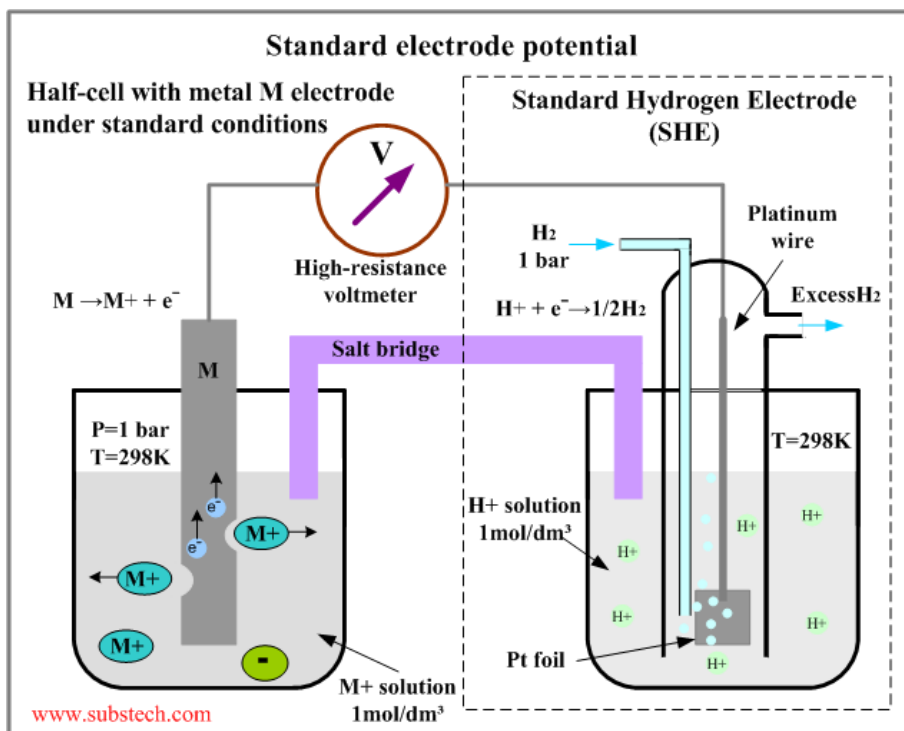
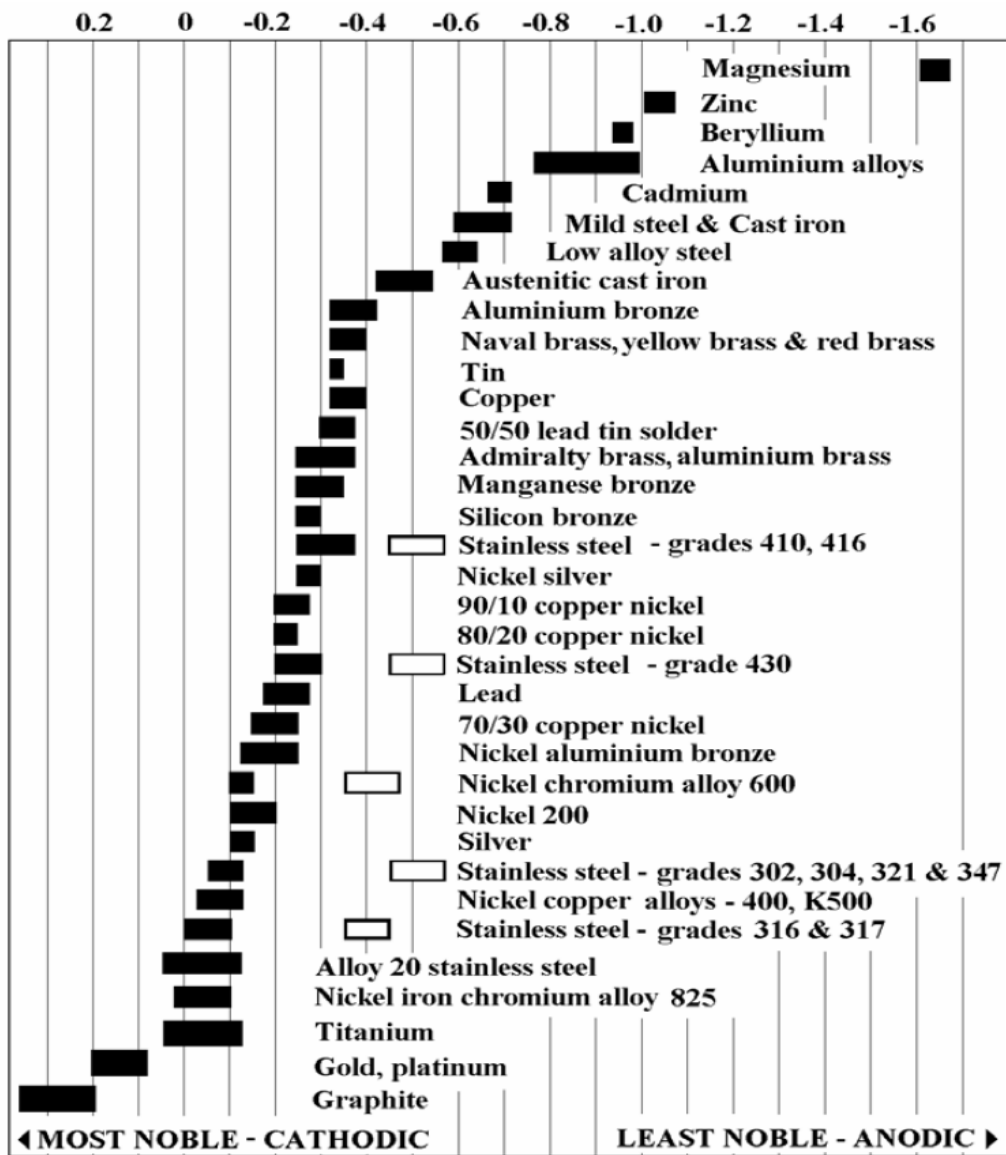


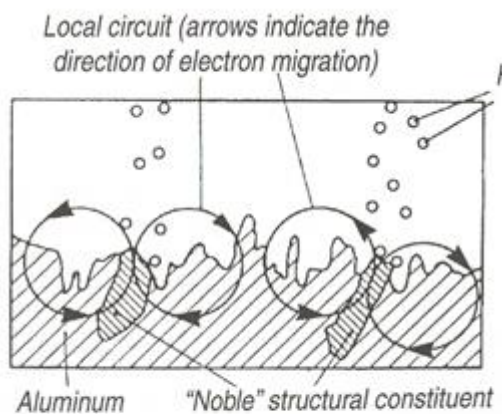
Table 1.5 Standard potential series

Electrode	Reaction	E_{red}° (V)
Li^+ , Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.024
K^+ , K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.924
Ca^{2+} , Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
Na^+ , Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+} , Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.34
Ti^{2+} , Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.75
Al^{3+} , Al	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.67
Mn^{2+} , Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.05
Zn^{2+} , Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.761
Cr^{3+} , Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.71
Fe^{2+} , Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.441
Co^{2+} , Co	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
Ni^{2+} , Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
Sn^{2+} , Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.140
Pb^{2+} , Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
Fe^{3+} , Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.036
H^+ , H_2	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,000
Saturated calomel	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$ (Sat. KCl)	0.244
Cu^{2+} , Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.344
Cu^+ , Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.522
Hg_2^{2+} , Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg}$	0.798
Ag^+ , Hg	$\text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg}$	0.799
Pd^+ , Pd	$\text{Pd}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.83
Hg^+ , Hg	$\text{Hg}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.854
Pt^{2+} , Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.2 (ca)
Au^{3+} , Au	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.42
Au^+ , Au	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.68



Γαλβανική σειρά συνηθισμένων κραμάτων-μετάλλων

ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ



Σχήμα 9.7 Τοπικό γαλβανικό κελί που δημιουργείται από την παρουσία ευγενέστερου στοιχείου μέσα στο κράμα

Η γνώση της διάβρωσης ανάμεσα σε δύο επαπτόμενα μέταλλα είναι το κλειδί στην κατανόηση της διαφορετικής αντοχής σε διάβρωση των κραμάτων του αλουμινίου. Ξένα άτομα, ειδικά σε μορφή σωματιδίων ξεχωριστής μορφής ενσωματωμένα στο αλουμίνιο μπορούν να

δημιουργήσουν τοπικά γαλβανικά κελιά που επιταχύνουν τη διάβρωση.

Το υπερκαθαρό αλουμίνιο δεν διαβρώνεται από διάλυμα οξέος σε αξιόλογη έκταση, το εμπορικής καθαρότητας αλουμίνιο διαβρώνεται σε σημαντικά μεγαλύτερη έκταση, και τέλος τα κράματα αλουμινίου χαλκού διαβρώνονται σοβαρά.

Το υπερκαθαρό Αλουμίνιο (Al 99.99%) έχει μια ομογενή μορφή (δηλ, δεν έχει δεύτερη φάση). Εκτός από εναποθέσεις λόγω διαδικασίας, το υπερκαθαρό αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο που δεν έχει συνθήκες ανάπτυξης γαλβανικού κελιού. Έτσι μπορεί να βυθιστεί σε πολύ επιθετικούς ηλεκτρολύτες για μεγάλες περιόδους. Αυτό επειδή τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται καθώς το αλουμίνιο βυθίζεται δεν μπορούν εύκολα να βρουν περιοχές για να ανάγουν τα ιόντα υδρογόνου σε αέριο υδρογόνο. Αφ' ετέρου, το εμπορικής καθαρότητας αλουμίνιο διαβρώνεται εμφανώς γρηγορότερα σε ένα διαβρωτικό υγρό. Οι φάσεις που περιέχουν σίδηρο και πυρίτιο είναι ευγενέστερες από τη μήτρα αλουμινίου και, επομένως, δημιουργούν συνθήκες τοπικών γαλβανικών κελιών (σχήμα 9.7).

Το εμπορικής καθαρότητας αλουμίνιο με τουλάχιστον 99,5% Al και με μια περιεκτικότητα σε Fe λιγότερο από 0,40%, μπορεί να θεωρηθεί αντιδιαβρωτικό για τους περισσότερους σκοπούς, χάρη στην προστασία που το στρώμα οξειδίων παρέχει.

Εντούτοις, στο εμπορικής καθαρότητας αλουμίνιο καθώς επίσης και στα περισσότερα κράματα διαμόρφωσης που δεν περιέχουν χαλκό, η αντοχή στη διάβρωση μειώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Fe (π.χ., Fe από 0,2% έως 0.7%), ακόμη και μέσα σε αρκετά αδύναμο περιβάλλον διάβρωσης.

Το ίδιο πράγμα ισχύει για την περιεκτικότητα σε πυρίτιο, ειδικά στα κράματα Al-Mg.

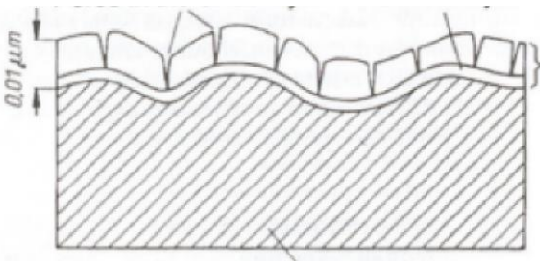
Η παρουσία χαλκού επιταχύνει τη διάβρωση του αλουμινίου. Ο χαλκός στα κράματα αλουμινίου που τον περιέχουν λειτουργεί με έναν έμμεσο τρόπο. Κατ' αρχάς, ο χαλκός πηγαίνει σε στερεό διάλυμα αλουμινίου, κατόπιν ξανακατακρημνίζεται σχηματίζοντας έτσι τις συνθήκες για ένα τοπικό γαλβανικό κελί. Αφ' ετέρου, μια πολύ μικρή ποσότητα χαλκού μπορεί να έχει μια ευεργετική επίδραση, εφ' όσον διασκορπίζεται ομοιογενώς στη δομή του κρυστάλλου. Η διάβρωση έπειτα προκαλεί έναν μεγάλο αριθμό ομοιόμορφων μικροσκοπικών κοιλωμάτων (οπών, pits) που είναι λιγότερο επιβλαβείς από μεγαλύτερα κοιλώματα (οπές).

Τα ανθεκτικά σε διάβρωση κράματα αλουμινίου περιέχουν μαγνήσιο και μαγγάνιο ως κύρια στοιχεία ανάμιξής τους. Αυτά τα κράματα και τα κράματα πυριτίου έχουν σχεδόν το ίδιο ηλεκτροχημικό δυναμικό μέσα σε υγρά, συμπεριλαμβανομένου του θαλάσσιου νερού, έτσι η επαφή μεταξύ τους δεν επιδεινώνει τον κίνδυνο

διάβρωσης. Τα κράματα που δεν περιέχουν ψευδάργυρο εάν βρεθούν σε επαφή με κράματα που περιέχουν ψευδάργυρο, κάτω από διαβρωτικές συνθήκες, τότε τα κράματα που περιέχουν ψευδάργυρο έχουν πιο αρνητικό δυναμικό και διαβρώνονται.

ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΣΤΡΩΜΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

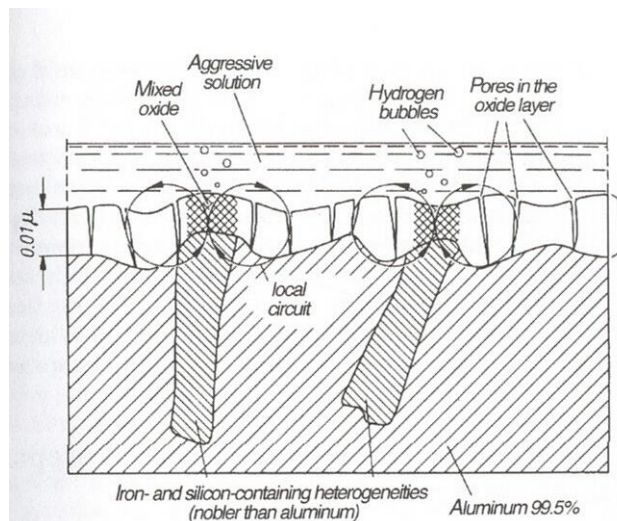
Το αλουμίνιο μόνιμα καλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα οξειδίων. Αυτό το στρώμα είναι διαφανές και διατηρεί τη μεταλλική λαμπρότητα του αλουμινίου, σε αντίθεση με το κοκκινωπό οξείδιο σιδήρου. Το στρώμα του οξειδίου μπορεί να συγκριθεί με ένα λεπτό film μη αγώγιμο, που με αυτόν τον τρόπο εμποδίζει κατά ένα μεγάλο μέρος τη γαλβανική διάβρωση.



Το σχέδιο δείχνει ότι το φυσικό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου αποτελείται από ένα εξαιρετικά λεπτό και συμπαγές στρώμα που λέγεται **στρώμα βάσης** και ένα **ανώτερο στρώμα** του οποίου το πάχος κυμαίνεται από 0,005 μm ως 0,01

μm.

Το πάχος του στρώματος εξαρτάται από τον τύπο του ηλεκτρολύτη και από τις συνθήκες λειτουργίας. Κατά την διάρκεια της ανοδίωσης το στρώμα σχηματίζεται συμπαγές (χωρίς πόρους) στην αρχή και μετά αρχίζουν να σχηματίζονται πόροι στο ανώτερο τμήμα του.



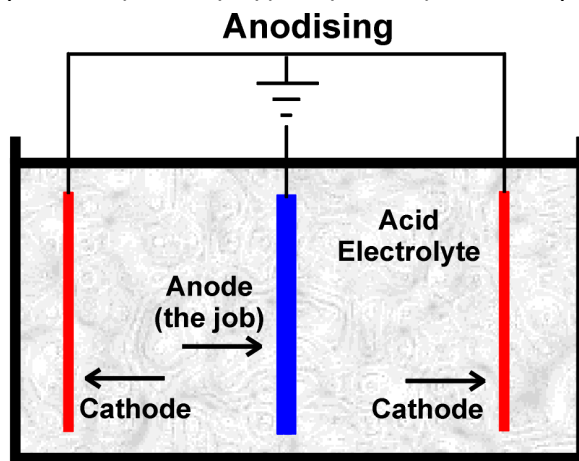
Ένα τέτοιο λεπτό στρώμα έχει ένα μεγάλο αριθμό από πόρους και αδύνατα σημεία όπου το υποκείμενο μεταλλικό αλουμίνιο είναι σε θέση να οδηγηθεί σε διάλυμα ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Εντούτοις, αν το αλουμίνιο οδηγηθεί σε διάλυμα σε έναν τέτοιο πόρο, αυτό συνήθως κατακρημνίζεται ως προϊόν διάβρωσης που γεμίζει τον πόρο, σταματώντας έτσι την περαιτέρω διάβρωση.

ΑΝΟΔΙΩΣΗ

Τα βασικά στάδια της δημιουργίας ανοδικού επιστρώματος είναι η προεργασία, η ανοδίωση, ο χρωματισμός (αν απαιτείται), το σφράγισμα.

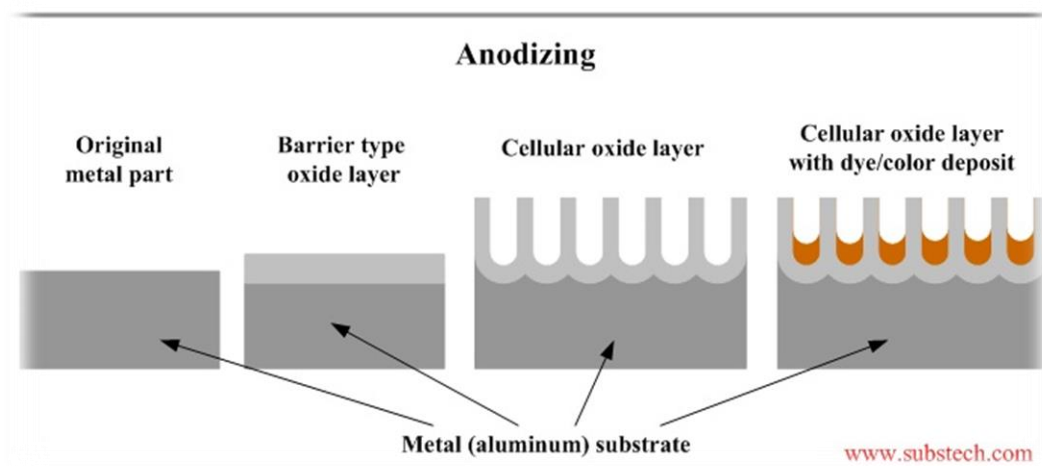
ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ: Οι επιφάνειες που πρόκειται να ανοδιωθούν υποβάλλονται σε μηχανικές ή και σε χημικές επεξεργασίες λείανσης με κατάλληλα λειαντικά μέσα ή χημικά αντιδραστήρια. Σκοπός αυτής της επεξεργασίας είναι να δώσει στην επιφάνεια εμφάνιση γυαριστερή ή ματ. Στη συνέχεια, τα τεμάχια αλουμινίου υφίστανται επεξεργασία απολάδωσης/προσβολής και εξουδετέρωσης.

ΑΝΟΔΙΩΣΗ: Η διαδικασία γίνεται με ηλεκτρόλυση (διοχέτευση συνεχούς ρεύματος σε μπάνιο θειϊκού οξέος συνήθως) κάτω από αυστηρές συνθήκες ελέγχου των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών, της θερμοκρασίας, της πυκνότητας του ρεύματος κ.λπ. Αποτέλεσμα της ηλεκτρόλυσης είναι η - με απόλυτα ελεγχόμενο τρόπο - οξείδωση της επιφάνειας του αλουμινίου. Το ανοδικό επίστρωμα είναι



διαφανές (σαν γυαλί). Επίσης, το ανοδικό επίστρωμα δεν είναι συνεχές και παρουσιάζει πόρους.

ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ: Το έγχρωμο ανοδιωμένο αλουμίνιο επιτυγχάνεται με την εναπόθεση έγχρωμων στοιχείων στους πόρους του ανοδικού



επιστρώματος (ηλεκτρολυτικός χρωματισμός) και γίνεται μετά τη φάση της ανοδίωσης και πριν τη φάση του σφραγίσματος. Ο χρωματισμός επιτυγχάνεται με την εμβάπτιση των προϊόντων σε μπάνιο που περιέχει ιόντα μετάλλου (π.χ. κασσίτερος, κοβάλτιο, νικέλιο, κ.λπ.) Τα ιόντα μετάλλου επικάθονται στους πόρους του ανοδικού επιστρώματος κι έτσι επιτυγχάνονται οι διάφοροι χρωματισμοί.

ΣΦΡΑΓΙΣΜΑ: Το σφράγισμα των πόρων αποτελεί μία από τις βασικότερες διεργασίες προκειμένου να εξασφαλισθεί η σωστή προστασία του

αλουμινίου. Στα σημεία των πόρων του ανοδικού επιστρώματος, το πάχος της ανοδίωσης είναι πολύ μικρό (2-3 μικρά) και η προστασία στα σημεία αυτά είναι ασθενής. Με τη διαδικασία του σφραγίσματος ενυδατώνεται το οξείδιο του αλουμινίου και με την ερχόμενη διόγκωση του κλείνουν (σφραγίζονται) οι πόροι. Επιπλέον, στην περίπτωση που έχει προηγηθεί η διαδικασία χρωματισμού, οι χρωστικές ύλες εγκλωβίζονται μέσα στους πόρους και εξασφαλίζεται έτσι η σταθερότητα του χρώματος στο χρόνο. Οι χρωστικές ουσίες είναι ορατές γιατί το ανοδικό επίστρωμα είναι διαφανές (τζάμι).