

1.2. Warianty metody anodowego utleniania aluminium

Ilość wynalezionych elektrolitów do anodowania aluminium jest bardzo duża. W przeciągu ostatnich dziesięcioleci opublikowano wiele składów elektrolitu, niektóre z nich opatentowano. W praktyce z tej różnorodności wykorzystuje się kilka technicznie możliwych do zrealizowania wariantów. Poniżej zostaną omówione najczęściej stosowane metody. W literaturze są do dyspozycji obszerne dane na temat dalszych wariantów metod.

Istniejące dzisiaj metody anodowania pozwalają na wytwarzanie warstw utlenionych o bardzo różnych właściwościach. Jako przykład powinno się tu wymienić kilka możliwych do zrealizowania właściwości:

- uwarunkowane metodą różnice w grubości warstwy od 0,3 do ok. 200 μ m,
- bezbarwne i przezroczyste warstwy,
- barwne warstwy utlenione,
- barwne warstwy uzyskiwane przez zabarwienie warstwy utlenionej za pomocą barwników,
- elektrolitycznie barwione warstwy utlenione,
- warstwy utlenione z wtrąconymi cząsteczkami funkcjonalnymi (np. PCFE lub cząsteczki bardzo twardego materiału)

1.2.1. Prąd stały – kwas siarkowy – metoda GS

Warianty metody na bazie kwasu siarkowego rozprószyły się najbardziej w technice anodowania i w związku z tym są nazywane metodami standardowymi. Jak już mówi sama nazwa proces anodowania wykonuje się w kwasie siarkowym o stężeniu 180-200g/l. W porównaniu z innymi metodami utleniania metoda GS i metoda GSX (metoda prądu stałego - elektrolit z kwasu siarkowego i kwasu szczawiowego) zostały rozpowszechnione głównie z poniższych powodów:

- małe zużycie energii,
- niskie napięcie robocze,
- stosowanie tanich środków chemicznych,
- wysokie bezpieczeństwo pracy.

Produkowane metodą GS warstwy utlenione są odporne na zużycie i przy odpowiedniej grubości warstwy i odpowiednim uszczelnianiu odporne na narażenia klimatyczne, dlatego znajdują one różnorodne zastosowanie w wielu dziedzinach (w architekturze metoda GS jest zatwierdzona jako metoda standardowa). W tabeli 1.2.2 podano najważniejsze parametry metody GS i GSX:

Tabela 1.2.2: Prąd stały – kwas siarkowy – metoda standardowa

Nazwa metody	Skrót	Rodzaj prądu	Napięcie (V)	Gęstość prądu (A/dm ²)	Temperatura (°C)	Zabarwienie warstwy
Prąd stały – kwas siarkowy	GS	Prąd stały	13-20	1,2- 2,0	18-21	brak
Prąd stały – kwas siarkowy – kwas szczawiowy	GSX	Prąd stały	20-25	1,2- 2,0	20-25	brak

Dodatek kwasu szczawiowego (metoda GSX) umożliwia wytwarzanie twardszych i gęstszych warstw.

Obecnie w zastosowaniu jest kilka metod anodowania powierzchni aluminium, przy czym podział metod anodowania dokonano biorąc pod uwagę wykorzystywany elektrolit i parametry gęstości prądu

Anodowanie Typu II

Jest to wytworzenie warstwy tlenku przy użyciu jako elektrolitu roztworu kwasu siarkowego. Anodowanie typu II jest najbardziej rozpowszechnione.

Powłoka jest stosunkowo gruba i odporna na ścieranie. Na 33% wyrasta ponad element, a 67% wrasta w niego. Jest dość jasna, porowata i z tego powodu łatwa w barwieniu.

Anodowanie Typu III

Jest to proces wytworzenia tlenku, w którym również elektrolitem jest roztwór kwasu siarkowego. Jednakże stężenie kwasu jest wyższe, temperatura niższa - ok (-3°C) - 0°C, gęstość prądu wyższa (ok. 3.5 A/dm³).

Częstym dodatkiem do kwasu siarkowego jest kwas szczawiowy. Powłoka penetruje w 50% i w 50% wystaje ponad oryginalną powierzchnię elementu. Powierzchnia części anodowanych w ten sposób zyskuje twardość ok. 65° w skali Rockwell'a. Jest to mniej więcej ekwiwalent hartowanej stali węglowej. Z tego powodu jest też nazywane anodowaniem twardym.

1.2.2. Metoda z kwasem szczawiowym

Elektrolity na bazie kwasu szczawiowego dają grube warstwy utlenione, które przy relatywnie czystych stopach aluminium są prawie bezbarwne. Mają bardzo dobre właściwości, dużą twardość i dobrze zabarwiają się ze względu na relatywnie dużą objętość por. Techniczne zastosowanie ogranicza się jednak tylko do kilku specjalnych zastosowań, ponieważ wymagane napięcie kąpieli – co najmniej 50 volt – wymaga specjalnych środków bezpieczeństwa w praktyce.

1.2.3. Metoda z kwasem chromowym

Anodowanie aluminium w elektrolicie sporządzonym z kwasu chromowego stosuje się, ze względu na bardzo dobre właściwości antykorozyjne, głównie przy budowie samolotów. Wytworzone warstwy utlenione odznaczają się znakomitą przyczepnością nakładanych na powierzchnię powłok lakierniczych. Szczególnie ważne jest, że przez utlenianie metodą kwasu chromowego praktycznie całkowicie zapobiega się występowaniu korozji nitkowej. Ta najczęściej stosowana

Tabela 1.2.3: Parametry robocze metody Bengouga Stuarta

Nazwa	Elektrolit	g/l	Gęstość prądu A/dm ²	Napięcie V	Temp. °C	Czas ekspozycji min.	Grubość warstwy	Barwa
Metoda Bengouga-Stuarta	CrO ₃	20-30	0,1 – 0,2	<50	40	10-20	3-8	Szara - opalizująca

w praktyce metoda (przemysł samolotowy) z kwasem chromowym to metoda Bengoug Stuart. Parametry robocze zestawiono w tabeli 1.2.3.

Anodowanie Typu I

Warstwę tlenku wytwarza się przez kąpiel w roztworze kwasu chromowego jako elektrolitu. Jest zalecane gdy przedmiot anodowany stwarza ryzyko uwięzienia resztek elektrolitu z uwagi na swą skomplikowaną strukturę. Preferowane przy anodowaniu odlewów. Pozostałości kwasu chromowego są stosunkowo mało agresywne. Powłoka tlenkowa w 50% wyrasta ponad element i 50% wrasta w niego. Jest cienka i ciemna, lecz twardsza od powłoki tej samej grubości powstałej w wyniku anodowania typu II.

Anodowanie typu I dzieli się na następujące podtypy:

Typ I A – Konwencjonalne anodowanie w kwasie chromowym.

Typ I B – Anodowanie w kwasie chromowym przy użyciu obniżonego napięcia.

Typ I C – Anodowanie w innych kwasach jako alternatywa dla typu I i IB – np. Metoda Boeinga - anodowanie w kwasie bornym.

1.2.4. Metoda Ematal

W metodzie Ematal stosuje się mieszany elektrolit na bazie szczawianu tytanowo-potasowego, kwasu borowego i kwasu szczawiowego. Wytworzone w związku z tym warstwy utlenione można barwić farbami organicznymi; wyglądają jak emalia. Te warstwy odznaczają się szczególnie dobrymi właściwościami poślizgowymi i dlatego są stosowane m. in. w przemyśle włókienniczym przy przewodnikach nici.

1.3. Wpływ składu aluminium na właściwości warstw utlenionych

Aluminium i wszystkie stopy aluminium pod wpływem czynników atmosferycznych samorzutnie pokrywają się warstwą tlenku glinowego. Również na każdym ze stopów można wytwarzać sztuczne powłoki tlenkowe metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi.

Aluminium, jako materiał do dalszego przerobu i zastosowania, spotyka się w postaci rafinowanej oraz w postaci kilku

gatunków aluminium technicznie czystego. Własności mechaniczne i antykorozyjne tych gatunków aluminium nie przedstawiają się zbyt korzystnie, toteż znacznie szersze zastosowanie techniczne mają stopy aluminium. W praktyce bardzo trudno jest pogodzić wymagania odnośnie dużej wytrzymałości mechanicznej z wysoką odpornością chemiczną; składniki stopu podwyższające własności mechaniczne obniżają odporność korozyjną i odwrotnie. Dlatego też w celu polepszenia własności antykorozyjnych, wyroby ze stopów aluminium pokrywane są między innymi sztucznie wytworzonymi powłokami tlenkowymi lub lakierniczymi.

Rodzaj, własności chemiczne i fizyczne powłok tlenkowych zależą w znacznej mierze od składu chemicznego stopu.

Niewielkie ilości zanieczyszczeń metalicznych a zwłaszcza niemetalicznych decydują o jakości powłok, między innymi o: przezroczystości, zdolności do lakierowania, podatności powłoki na pękanie korozyjno-naprężeniowe.

Całkowicie bezbarwne powłoki można uzyskać przez anodowe oksydowanie w kwasie siarkowym czystego, względnie niskostopowego aluminium, które jest metalem jednorodnym, krystalizującym w sieci sześcienniej, płasko-centrycznej.

Stopy kilkuskładnikowe tworzą natomiast układy całkowicie niejednorodne, składające się z kilku faz stałych, różniących się pomiędzy sobą składem i strukturą krystaliczną. W tych samych warunkach procesu elektrochemicznego poszczególne fazy stałe metalu mogą się utleniać lub rozpuszczać z różną szybkością. Jeśli jedna z faz rozproszonych układu zostanie nieutleniona lub utlenia się znacznie wolniej niż inne, to pozostanie ona zdyspergowana w wytworzonej powłoce, zmniejszając np. jej przezroczystość. Kiedy natomiast jedna z faz rozpuszcza się szybciej niż kryształ glinu, to w powłoce mogą powstawać szczeliny i rysy. Z tego powodu można stwierdzić, że do anodowania dla celów dekoracyjnych oraz barwienia aluminium najlepiej nadają się jednorodne gatunki aluminium technicznego.

Przy obróbce stopów będących stałymi roztworami glinu z innymi pierwiastkami powstają również bezbarwne powłoki, które mogą mieć różny stopień zmętnienia.

Stop zawierający do 5% magnezu lub do 5% cynku (w odpowiednich warunkach prądowych procesu) pozwala uzyskiwać

Tabela 1.2.4: Parametry robocze metody Ematal

Nazwa	Elektrolit	Gęstość prądu A/dm ²	Napięcie (V)	Temp. °C	Czas ekspozycji min.	Grubość warstwy	Barwa
Metoda Ematal	Szczawian potasowo-tytanowy, kwas borowy i kwas szczawiowy	2-3	80 do 120	40-60	10-40	10-20	Białoszara opalizująca



bezbabarwne, całkowicie przezroczyste powłoki. Żelazo, którego ślady występują w każdym stopie, powoduje zmętnienie powłoki.

Mangan i krzem, jako nierozpuszczalne w elektrolicie, odkładają się w warstwie anodowej i nadają jej brunatne (mangan) lub szare (krzem) zabarwienie. Stopy zawierające większe ilości krzemu ulegają znacznie trudniej utlenianiu, powłoki są cieńsze, mniej porowate i gorzej się barwią. Stopy zawierające 0,6 do 0,9 % Si [2] wytwarzają lekko szary odcień, a w przypadku większej ilości tego składnika są intensywnie szare lub nawet czarne.

Magnez w ilości przekraczającej 1,3% [2], zależnie od struktury stopu powoduje silne lub słabe zmatowienie powłoki. Zależnie od ilości zawartego w stopie manganu, chromu i żelaza (powyżej 1 2%) uzyskiwane powłoki są nie tylko matowe lecz mają naturalne zabarwienie od żółtego (chrom) i niebieskobłęznego aż do ciemnobłęznego (mangan).

Obecność chromu w stopie powoduje tworzenie powłok żółtych - właściwość ta została wykorzystana do bezpośredniego barwienia powłoki w roztworach kwasu siarkowego. Opracowane zostały sposoby produkcji powłok o złocistym zabarwieniu na stopach zawierających 0,2-0,5% Cr.

Powłoki wytwarzane na stopach zawierających niewielkie ilości miedzi są matowe, natomiast na stopach o zawartości ponad 2% miedzi są bardzo porowate, nie dają się skutecznie uszczelniać.

Tabela 1.3.1: wpływ składników stopowych na właściwości warstw utlenionych

Składnik stopowy	Działanie na powstanie i właściwości warstw utlenionych
Magnez (Mg)	<ul style="list-style-type: none"> - MgO ma podobny współczynnik załamania (1,749) jak tlenek aluminium (1,69) - aż do zawartości ok. 3% - przezroczyste, bezbarwne warstwy utlenione - przy > 3% zmętnieniu warstwy utlenionej - mały wpływ na twardość warstwy
Mangan (Mn)	<ul style="list-style-type: none"> - już przy składzie od 0,1 do 0,3 % - żółty odcień - od 1% - szare, brązowe i częściowo szaro-melanżowe warstwy utlenione
Krzem (Si)	> 0,7% szare zabarwienie. Przy czystym aluminium mniejszego stopnia czystości może już wystąpić zmętnienie warstwy utlenionej przy wzrastającej zawartości krzemu intensywniej występują ciemne zabarwienia i przy zawartościach >10% mogą powstawać ciemnoszare do czarnych warstwy utlenione
Miedź (Cu)	<ul style="list-style-type: none"> <0,2% - przezroczyste, odporne na korozję warstwy utlenione >0,2% - miękkie warstwy utlenione ze złą ochroną przeciwkorozyjną -szare/brązowe zmiany zabarwienia >2,0% - porowate warstwy, których nie można skutecznie uszczelniać
Cynk (Zn)	<5% - żadnego istotnego zakłócenia warstwy tlenkowej (trochę mniejsza twardość)
Żelazo (Fe)	> 0,5% - zmętnienie warstwy utlenionej
Chrom (Cr)	>0,1% - żółty odcień warstwy utlenionej

Powłoki tlenkowe przezroczyste, nadające się do barwienia i zapewniające wysoki stopień uszczelnienia mogą być wytwarzane na stopach aluminiowych, w których górna zawartość poszczególnych składników wynosi:

magnezu	7%
krzemu	2-3%
miedzi	1-2%
żelaza	0,5%
manganu	0,5-0,8%
cynku	6-8%
chromu	0,3%
tytanu	0,3%

Dopuszczalna zawartość składników waha się w podanych granicach, w zależności od pozostałych domieszek.

Omawiając aspekty technologii utleniania, barwienia i uszczelniania, skoncentrowano się nad technologiami anodowania dla celów dekoracyjnych.

Stopy do przeróbki plastycznej anodowane dla celów dekoracyjnych przedstawiono w tabeli na następnej stronie.

Należy podkreślić, że stopy przeznaczone do przeróbki plastycznej zdecydowanie lepiej nadają się do anodowania dekoracyjnego niż stopy odlewnicze, ponieważ są bardziej jednorodne i zawierają mniej zanieczyszczeń przypadkowych. Na stopach odlewniczych stosunkowo dobre powłoki uzyskuje się tylko na dwu i trójskładnikowych stopach, natomiast na wieloskładnikowych stopach powłoki są ciemne, mało przezroczyste i przeważnie nie dają się barwić. O jakości decydować będą również w poważnej mierze właściwości procesu odlewania, np. odlewy piaskowe często posiadają liczne pory, dziury, które uniemożliwiają uzyskanie równomiernej i jednolitej powłoki tlenkowej.

Jakość powierzchni

Powierzchnia wyrobów aluminium i jego stopów formowana jest w procesie wyciskania przez wiele czynników. Do najważniejszych należą:

- warunki płynięcia metalu,
- temperatura procesu wyciskania,
- stan powierzchni otworu roboczego matrycy,
- rodzaj stopu,
- warunki tarcia,
- stan urządzeń pomocniczych linii wyciskania.

Po zakończeniu procesu mogą występować różne rodzaje struktury i wady powierzchni. Powstające np. na profilach wzdłużne pasma są związane z istotą procesu wyciskania i będą występować zawsze. Można oczywiście wpływać na ich wielkość i głębokość. Pasma te są wyraźnie widoczne na surowych profilach, a w procesie anodowania, szczególnie na kolor naturalny (C0), uwidaczniają się zdecydowanie. Dodatkowo, powierzchnia taka działa jak raster, odbijając światło pod różnymi kątami, dając poczucie różnic odcieni. Często można zaobserwować, że np. elementy pionowe ościeżnicy drzwi są jaśniejsze od elementów poziomych, pomimo, że zo-

Przydatność do anodowania – stopy do przeróbki plastycznej			
Stop	Odporność na korozję	Dekoracyjny wygląd	Jakość polysku
Al 99,8	● ● ●	● ● ●	● ● ● do ● ●
Al 99,7	● ● ●	● ● ●	● ● ● do ● ●
Al 99,5	● ● ●	● ● ●	● ● ● do ● ●
Al 99	● ● ●	● ● ●	● ●
AlMn1	● ● ●	-	●
Al Mg1	● ● ●	● ● ●	● ● ●
Al Mn3	● ● ●	● ● ●	● ●
Al Mg 2Mn0,8	● ● ●	●	● ●
Stopy do przeróbki plastycznej – utwardzalne			
Al Mg Si 0,5	● ● ●	● ● ●	● ● ● do ● ●
Al Mg Si1	● ● ●	● ● ●	● ● ● do ● ●
Al Zn 4,5 Mg1	● ● ●	●	● ● do ●
Stopy odlewnicze			
G Al 99,5	● ● ●	● ● ●	● ● ●
G Al Mg3	● ● ●	● ● ●	● ● ●
G Al Mg5	● ● ●	● ●	● ●
G Al Si5 Mg	● ● ●	●	0
G Al Si10 Mg	● ● ●	● do 0	0
G Al Si10 Mg(Cu)	● ● ●	● do 0	0
G Al Si12	●	0	0
G Al Si12 Cu	● ●	0	0

● ● ● = bardzo dobrze się nadaje; ● ● = dobrze się nadaje; ● = warunkowo się nadaje; 0 = nie się nadaje;

stały wykonane z tego samego odcinka profilu, a kształtownik ten przed pocięciem nie wykazywał żadnych różnic odcieni.

Niezrozumienie przez odbiorców kształtowników uwarunkowań procesu wyciskania i zjawisk optyki prowadzi do wielu nieuzasadnionych reklamacji.

Oczywiście, jakość powierzchni wyrobu przed anodowaniem można zdecydowanie poprawić stosując zabiegi mechanicznej bądź chemicznej obróbki wstępnej. Jest to jednak inna skala jakości a tym samym inna skala kosztów i cen usług anodowania.

Norma DIN 17615 dotycząca warunków dostaw profili precyzyjnych ze stopu AlMgSi 0,5 określa wymagania jakości powierzchni następująco: „lekkie rysy i inne chropowatości są dopuszczalne, jeśli maksymalna głębokość rysy Rt nie przekracza 9 μm, a średnia wartość chropowatości Ra nie jest większa niż 3 μm”.

Obok składu stopu także sposób produkcji półproduktów (materiał do dalszego przerobu) i w związku z tym stan struktury materiału ma istotny wpływ na właściwości warstw anodowych. Istotne znaczenie ma tu rozmieszczenie dodatków

stopowych w jego strukturze krystalicznej, to czy są „rozpuszczone” w kryształach, w jakiej są ilości i w jakim stopniu rozmieszczenia. W produkcji stopów ważne jest optymalne opanowanie poszczególnych etapów produkcyjnych. Produkcji stopów przeznaczonych do anodowania powinni przeprowadzać kontrole jakości, tak by półprodukt mógł spełnić wyższe wymagania dekoracyjnego uszlachetnienia powierzchni poprzez anodowanie.

W następstwie mniej homogenicznej struktury stopów odlewniczych nie daje się często wytworzyć tak równomiernej – dekoracyjnej warstwy utlenionej jak na stopach do przeróbki plastycznej. Zasadniczo można powiedzieć, że odlew kokilowy nadaje się lepiej do anodowego utleniania niż odlew piaskowy. Do celów dekoracyjnych stosuje się przeważnie stopy G-AlMg3 i G-AlMg5. Wyżej wymienione stopy odlewnicze stosuje się do anodowania twardego. W tabeli 1.3.2. zestawiono kilka reprezentacyjnych stopów dla anodowego utleniania. Dokładne zestawienia odnośnie nadających się do anodowania Al są podane w normie DIN 1725 część 1 tabela 3.

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.

