

ANODOWANIE – CZWARTY WYMIAR ALUMINIUM

1.1.2. Fizyczno-chemiczne właściwości warstw anodowych

Właściwości warstw anodowych zależą zasadniczo od warunków w jakich są wytwarzane, składu elektrolitu i innych parametrów. Podane w tabeli 1.1.2 właściwości fizyczno-techniczne odnoszą się przeważnie do wytworzonych warstw utlenionych metodą prądu stałego w elektrolicie – kwasie siarkowym (metoda GS – metoda prądu stałego) zgodnie z opisanymi parametrami pracy.

Anodowa warstwa utleniona wrasta w sposób bezpośredni w metal, to znaczy pierwotna powierzchnia metalu przekształca się w warstwę utlenioną – i dopiero przy zaawansowanym wzroście następuje rozbudowa na zewnątrz. W pierwszym etapie wytwarzania warstwy anodowej tworzy się warstwa barierowa. Jej grubość nie przekracza 0,5 do 2% ogólnej grubości powłoki anodowej.

Warstwa barierowa tworzy się najpierw przy wysokich napięciach i jej grubość wzrasta wraz ze wzrostem napięcia a następnie zmniejsza się ze wzrostem zdolności wtórnego rozpuszczania elektrolitu. W klasycznych procesach przemysłowych, gdzie zdolność rozpuszczania elektrolitu jest duża, warstwa barierowa jest bardzo cienka (0,03 – 0,05 μm), natomiast w specjalnych roztworach o niewielkiej zdolności wtórnego rozpuszczania (np. kwas borowy) warstwa barierowa stanowi całą grubość powłoki.

Warstwa barierowa formuje się jako pierwsza. Jest nieporowata i przewodzi prąd tylko w miejscach o nieprawidłowej strukturze. Grubość warstwy barierowej jest funkcją napięcia formowania i wynosi ok. 14Å/V, gdy nie zachodzi proces wtórnego rozpuszczania w zależności od stosowanego rodzaju elektrolitu.

Na grubość warstwy barierowej ma wpływ wiele innych czynników:

- temperatura elektrolitu ma wpływ nieznaczny, niemniej ze wzrostem temperatury zmniejsza się jej grubość,
- gęstość prądu ma bardzo mały wpływ na jej grubość,
- wpływ stężenia elektrolitu jest dość charakterystyczny: przy stałym napięciu i temperaturze maksymalną grubość uzyskuje się przy bardzo małych stężeniach H₂SO₄. Przy wzroście stężenia następuje spadek grubości jednostkowej warstwy barierowej (minimum grubości występuje przy stężeniach 35 – 65%), natomiast przy stężeniach powyżej 65% występuje wyraźny wzrost grubości i ponownie po przekroczeniu stężenia ponad 90% gwałtowny spadek grubości warstwy barierowej do znikomo małej grubości.

Wierzchnia warstwa anodowa wyrasta z warstwy barierowej. Badania pod mikroskopem elektronowym powłok tlenkowych pozwoliły na stwierdzenie, że warstwa anodowa jest porowata i ma budowę komórkową wskutek rozpuszczającego oddziaływania elektrolitu na pojedynczą komórkę sformowaną w dnie poru. Rozpuszczanie tlenku w warstwie barierowej następuje w wyniku wzrostu temperatury roztworu pod wpływem prądu przepływającego w miejscu przebicia. Zjawiska te decydują o formowaniu się porów. Podczas przepływu prądu przez pojedynczy por rozrasta się cylindryczna komórka zorientowana w kierunku pola elektrycznego. Po pewnym

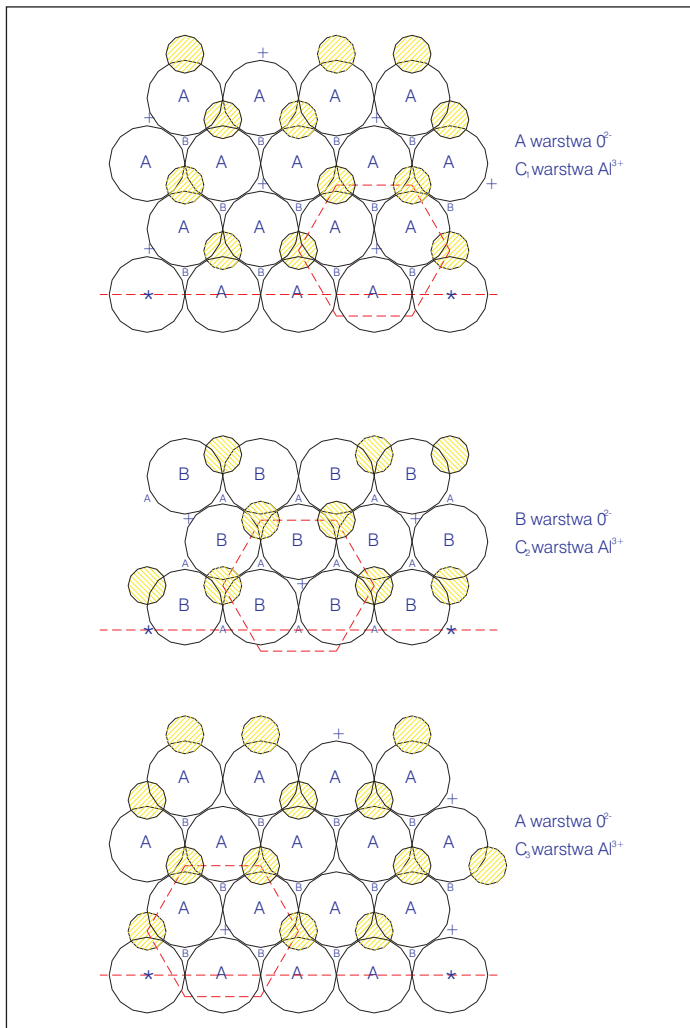
czasie trwania procesu pojedyncza komórka styka się liniowo z sześcioma otaczającymi ją cylindrami i tworzy heksagonalny słup (rys. 3). Równocześnie zmienia się kształt poru w gwiazdzisty, z sześcioma ramionami skierowanymi do naroży sześciokąta.

Tlenek glinowy i jego własności

Tlenek glinowy jest przedstawicielem specjalnego rodzaju powłok ceramicznych.

Al₂O₃ jest substancją bezbarwną, o wysokiej temperaturze topnienia (2045°C) i wrzenia (2980°C). Tlenek glinu ma wiele bezwodnych odmian krystalicznych, lecz najbardziej rozpowszechnioną jest odmiana α – Al₂O₃, zwana korundem lub szafirem gdy występuje w postaci monokryształu. W literaturze opisano sześć innych odmian krystalicznych tego tlenku, jednak ich struktury nie zostały określone i w związku z tym często zalicza się je razem do odmiany γ – Al₂O₃. Trzeciej odmiany nie udało się dotychczas wyodrębnić, chociaż stwierdzono istnienie wodorzianów β – Al₂O₃.

Najtrwalszą odmianą jest korund α – Al₂O₃, tworzący romboedryczne kształty, gdzie atomy tlenu ułożone zostały w zwarty układ heksagonalny, w którym atomy glinu zajmują ośmiościenne pozycje węzłowe. W celu otrzymania prawidłowego stosunku atomów glinu do atomów tlenu, jedna luka na trzy pozostaje niezajęta i wówczas atomy glinu tworzą otwarte warstwy sześciokątów (rys. 1)



Rys.1. Struktura krystaliczna tlenku glinu typu alfa (korund)

Atomy tlenu ułożone są w przybliżeniu w układzie hz z mniejszymi atomami glinu w międzyatomowych lukach ośmiościanu, z jednym miejscem na trzy pustym, tak więc istnieją trzy odmiany warstwy Al., zależnie od położenia miejsca pustego, a powtarzająca się konfiguracja składa się z dwunastu warstw: $AC_1BC_2AC_2BC_1AC_2BC_3$.

Co prawda atomy aluminium są ułożone bezpośrednio jeden nad drugim w kolejnych warstwach, to obecność pustych środków sześcioboków oznacza, że powtarzające się komórki zawierają 6 warstw atomów tlenu oraz 6 warstw atomów glinu (A i B są zwartymi, heksagonalnymi warstwami atomów tlenu a C_1 , C_2 i C_3 są wtrąconymi warstwami atomów aluminium w otwartej warstwie sześciokątów. Połowa takiej komórki pokazana jest na rys.1.

Twardość kryształów korundu wynosi 9° w skali Mohsa a ciężar właściwy 3,9 G/cm³. Wykazują dobrą przewodność cieplną i nie są higroskopijne. Wszystkie odmiany wodnianów $\alpha - Al_2O_3$ i $\gamma - Al_2O_3$ po ogrzaniu powyżej 1200°C przechodzą w $\alpha - Al_2O_3$.

Drugą odmianą polimorficzną jest $\gamma - Al_2O_3$, która krystalizuje w układzie regularnym w postaci oktaedrów. W przeciwieństwie do korundu nie występuje w przyrodzie, lecz powstaje w wyniku odwodnienia hydrargilitu. Odmiana tego tlenku ma właściwości higroskopijne i łatwo absorbuje wiele innych substancji.

Obie odmiany tlenku glinu są nierozpuszczalne i z wodą nie tworzą wodorotlenków, które powstają tylko w czasie hydrolizy soli glinowych. Zależnie od temperatury i pH tworzą orto lub metawodorotlenki, które w rzeczywistości nie są związkami o ściśle określonym składzie chemicznym typu $Al(OH)_3$ i $AlOOH$ lecz wodzianami $\alpha - Al_2O_3$,

$\gamma - Al_2O_3$ oraz niewyodrębnionego $\beta - Al_2O_3$, o różnym stopniu uwodnienia określonego wzorem $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Wyróżnia się trzy szeregi: α , β , γ tych związków, w tym najczęściej spotykane; diaspor $\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$ i bemit $\gamma - Al_2O_3 \cdot H_2O$ będące odmianami metawodorotlenków, krystalizujące w układzie romboidalnym w postaci graniastosłupów a różniące się współczynnikiem załamania światła. Hydrorgilit $\gamma - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ zachowuje się jak ortowodorotlenek, tworząc płytki układu jednoskośnego.

Pod względem chemicznym Al_2O_3 jest typowym związkiem amfoterycznym, tj. wykazującym w jednakowym stopniu własności kwasowe i zasadowe. Tlenek ten rozpuszcza się zarówno w kwasach jak i mocnych zasadach. Najtrudniej rozpuszcza się $\alpha - Al_2O_3$, łatwiej $\gamma - Al_2O_3$ a najłatwiej wodorotlenki, rozpuszczalność których zależy od stopnia uwodnienia i odmiany polimorficznej.

Skład i struktura warstwy anodowej

Skład warstwy anodowej w znaczącym stopniu zależy od rodzaju i stężenia elektrolitu oraz od innych warunków procesu. W literaturze najczęściej spotyka się pogląd, że sztuczna

powłoka tlenkowa składa się z bezwodnego, amorficznego Al_2O_3 o budowie $\gamma - Al_2O_3$. Wg. jednych autorów powłoki wytwarzane w kwasie szczawiowym lub borowym mają strukturę tlenku $\gamma - Al_2O_3$, wg innych powłoki formowane w elektrolitach kwasu siarkowego, fosforowego, szczawiowego oraz w roztworach fosforanu trójsodowego mają strukturę amorficzną.

Autorzy wielu prac wykazali, że stosowanie wysokich napięć i niskich stężeń elektrolitów ułatwia formowanie krystalicznej sieci $\gamma - Al_2O_3$, zwiększając jego zawartość w powłoce. Trillant i Tartian wykazali, że powłoki formowane w 20% H_2SO_4 mają w wierzchniej warstwie strukturę krystaliczną złożoną z mieszaniny monohydratu $\gamma - Al_2O_3$, albo z monohydratu i nie skryształizowanej formy przejściowej. W skład powłoki tlenkowej mogą wchodzić także aniony elektrolitu absorbowane lub związane chemicznie.

Porowatość powłok zależy od zdolności wtórnego rozpuszczenia przez elektrolit i zmienia się z szybkością wzrostu powłoki, warunkami procesu i rodzajem elektrolitu. Tak np. największe rozmiary porów i najmniejsze ich ilości stwierdzono w powłokach formowanych w kwasie szczawiowym przy zastosowaniu prądu zmiennego: (60 porów/ μm^2 , porowatość 8%), podczas gdy przy formowaniu w kwasie siarkowym przy stosowaniu prądu stałego uzyskuje się bardzo duże ilości drobnych porów (800 porów/ μm^2 , porowatość 13,4%).



Zdj. 1. Struktura porów w powłoce tlenkowej (zdjęcia wykonane metodą repliki pod mikroskopem elektronowym, pow. 35 000 x)

Rysy i spękania warstwy anodowej

Warstwa utleniona jest zakotwiczona w metalu podłoża (Aluminium) i nie może zostać z niego oddzielona mechanicznie bez działania na metal podstawowy. Przy odkształcaniu mechanicznym (zginaniu) warstwa utleniona nie oddzieli się od metalu podłoża, lecz ze względu na małą zdolność rozszerzania powstaną rysy. Przy wytworzonych metodą GS – prądem stałym warstwach rysy powstają już przy rozszerzeniu od 0,2 do 0,4 %. Powstawanie mikro-rys zależy w dużym stopniu od warunków anodowania i zmiennego obciążenia temperaturą anodowanego aluminium.





Zdj.2 Przykładowe spękania warstwy anodowej

Grubość warstwy

Grubość zależy od zastosowanej metody anodowania.

W konwencjonalnych elektrolitach na czystym lub niskostopowym aluminium uzyskuje się następujące grubości:

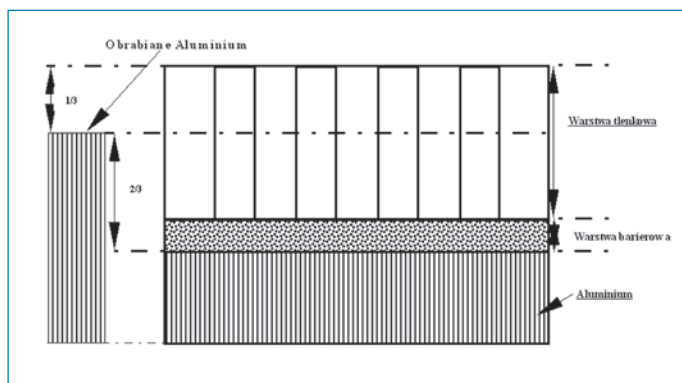
- Metoda kwasem chromowym: 3 do 6 μm
- Metoda kwasem siarkowym – prądem stałym: 5 do 30 μm
- Metoda kwasem szczawiowym : 10 – do 60 μm
- Metoda anodowania twardego: 40 – 300 μm

Grubość powłoki w poważnym stopniu zależy od składu i struktury metalu, od stężenia i temperatury elektrolitu.

Równomierna grubość zależna jest od struktury metalu podłoża, przy czym na wyrobach po przeróbce plastycznej na zimno lub po homogenizującej obróbce cieplnej uzyskuje się najrównomierniejsze grubości.

Grubość warstwy przy zastosowaniu metody standardowej (np. metody GS - metody z prądem stałym) jest najważniejszym kryterium dla ochrony przeciwkorozyjnej warstwy utlenionej. Można ją sterować w szerokim zakresie przez wybór odpowiednich parametrów pracy.

Na wytwarzanie warstwy powinni zwrócić uwagę szczególnie konstruktorzy elementów budowlanych, ponieważ warstwa rośnie ponad powierzchnię metalu o ok. 1/3 ponad pierwotny wymiar. To znaczy, że warstwa utleniona o grubości 15 μm daje przedmiot grubszy o 5 μm .

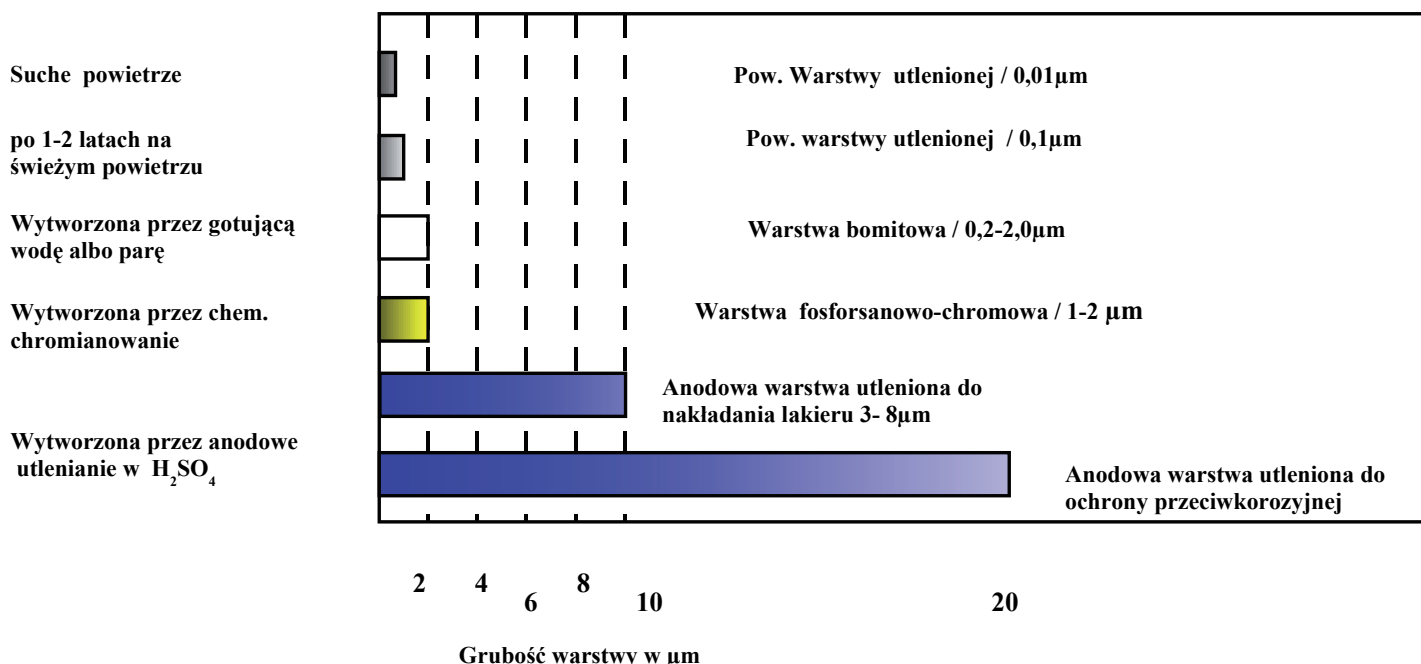


Rys.2 Przedstawienie zasady wzrostu warstwy anodowej

Grubość warstwy określa zasadniczo, jak wspomniano, właściwości przeciwkorozyjne warstwy utlenionej. Zależności pomiędzy grubością warstwy i klasami obciążenia, narażenia są szczegółowo wyjaśnione w rozdziale 1.4. Na rysunku 3 przedstawiono możliwe do zrealizowania grubości warstwy w porównaniu z naturalną warstwą utlenioną.

Twardość warstwy utlenionej

Własna twardość anodowej warstwy utlenionej jest bardzo wysoka. Błędem jest jednak twierdzić, że przez anodowe utlenianie podłoża aluminium uzyska się znaczny wzrost twardości i w związku z tym polepszenie odporności mechanicznej. Generalnie twardość warstwy zależy od warunków anodowania a mianowicie warstwa utleniona będzie twardsza im niższa jest temperatura i stężenie elektrolitu. Jest to uzasadnione tym, że w tych warunkach jest mniejsze rozpuszczanie wsteczne elektrolitu. Z pomocą nowoczesnej metody kontroli mikro-twardości można sprawdzić w warunkach roboczych realizowaną twardość. Tlenek glinu jest najtwardszym ze znanych materiałów (twardość Vickersa $H_v = 20 \text{ GPa}$), jednak porowata powłoka tlenkowa nie wykazuje tak dużej twardości. Najczęściej spotykane powłoki anodowe mają twardość do 5GPa w zależności od grubości i warunków procesu.



Rys.3 Wzrost warstwy naturalnie i anodowo powstałych warstw utlenionych

Właściwości izolacyjne:

Właściwości izolacyjne można dobrze sprawdzić przez skontrolowanie napięcia przebicia. Dzięki odpowiedniej metodzie uszczelniania dodatkowego można zwiększyć napięcie przebicia o 30 – 100%. Kilka metod pomiaru do określania grubości warstwy wykorzystuje zależność napięcia przebicia od grubości warstwy. Ważne jest przy tym, że są do dyspozycji odpowiednie wzorce.

Zachowanie absorpcyjne:

Powłoki tlenkowe, dzięki swej znacznej porowatości, wykazują dużą zdolność absorpcyjną różnych cieczy, związków organicznych i barwników. Powłoka tlenkowa może zaabsorbować dziesięciokrotnie większą objętość elektrolitów lub cieczy niż wynosi jej własna objętość. Inne właściwości powłok anodowych a w szczególności odporność na korozję zostaną omówione w jednej z kolejnych części cyklu poświęconego anodowaniu.

Zachowanie odbijające:

Specyficzne właściwości odbicia nadają się szczególnie do produkcji specjalnych lamp z anodowanymi reflektorami. Wraz ze wzrastającą grubością warstwy utlenionej zmniejsza się zdolność odbicia.

Zabarwienie powłoki:

Barwa warstwy anodowej uzależniona jest od składu elektrolitu, składu metalu oraz od warunków procesu anodowania. Istotny wpływ, szczególnie na zabarwienie powłok w kolorze naturalnym, mogą mieć procesy płukania i czystość gorącej wody w procesie uszczelniania powłoki. Czystość i zabarwienie powłoki związane jest z absorpcją produktów rozkładu elektrolitu i wód płuczających. Zabarwienie zależy od rodzaju i zawartości składników stopowych w obrabianym detalu. Całkowicie bezbarwne powłoki można uzyskiwać w procesie anodowania w kwasie siarkowym (przy średnich gęstościach prądu) czystego lub niskostopowego aluminium. Żelazo zawarte w stopie jako domieszka powoduje zmętnienie powłoki. Mangan i krzem nierozpuszczalne w elektrolicie nadają powłoce brunatne (mangan) lub szare (krzem) zabarwienia, chrom sprzyja tworzeniu żółtych powłok.

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. Schneider H – Wytwarzanie warstw anodowych jako sposób uszlachetnienia powierzchni aluminium, Niemcy 2000
4. Jelinek T.W – Oberflächenbehandlung von Aluminium Eugen G. LEUZE Verlag 1996
5. Wyatt O.H, Dew – Hughes D – Wprowadzenie do inżynierii materiałowej WNT Warszawa 1978
6. Göhausen, H.J.: Galvanotechnik 69 (1987) 10, str. 893
7. Birtel, H.; Leute, W.: Aluminium 41 (1965), str. 52
8. Gaarwood, W.S.: Plating 53 (1966), str. 1323

Właściwości fizyczne	
Gęstość	4g/cm ³
Gęstość nasypowa	2,8-3,2 w zależności od porowatości
Porowatość	Porowatość zależy bardzo od warunków anodowania i jest w zakresie 20-30%, z wzrastającym napięciem zmniejsza się. Warstwy wytworzone metodą GS – prądu stałego wykazują optymalne parametry porowatości.
Rozszerzalność	Mierzone do wystąpienia pierwszej rysy włoskowatej (mikropęknięcia) rozszerzenie waha się w zależności od stopu i warunków anodowania i metody dodatkowego uszczelniania. Wynosi w środku 0,3 do 0,4 %.
Twardość	Anodowo wytworzone warstwy tlenkowe wykazują podobną do korundu twardość. W zależności od stopu i warunków anodowania można uzyskiwać twardości 7-8 według skali Mohsa, względnie 500-900 według Brinella względnie HV 250 – 350 przy dekoracyjnych warstwach anodowych i HV 300-600 przy warstwach anodowych wyprodukowanych w procesie twardego anodowania.
Moduł elastyczności	5000 kg/mm ²
Właściwości termiczne	
Punkt topnienia	2000°C (Aluminium 660°C). Mono-wodorotlenek traci potrzebną do krystalizacji wodę w temperaturze ok. 350°C
Linearny współczynnik rozszerzalności	5 x 10 ⁻⁶ przy 0°C (Aluminium 23 x 10 ⁻⁶)
Przewodnictwo cieplne	0,05 – 0,15 cal./sek. x cm x °C przy temperaturach 0-60°C
Współczynnik promieniowania	1,8 – 4 cal/m ² x h x °K – w zależności od grubości warstwy
Właściwości elektryczne	
Przenikalność elektryczna	8
Specyficzny opór elektryczny	4 x 10 ¹⁵ Ohm x cm przy 20 °C 8 x 10 ¹⁵ Ohm x cm przy 100 °C
Napięcie przebicia	20 – 40 V w zależności od metody anodowania i warunków anodowania.

Tabela 1.1.2: Właściwości anodowo wytworzonych warstw utlenionych na aluminium (warstwy anodowe)

