

# ANODOWANIE – CZWARTY WYMIAR ALUMINIUM

## 1.1. Anodowe utlenianie aluminium

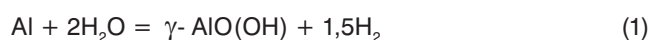
Metaliczne aluminium tworzy pod wpływem atmosfery naturalną warstwę tlenkową, która chroni metal przed dalszą korozją. Ta naturalna warstwa tlenkowa nadaje aluminium relatywnie wysoką odporność na korozję w normalnych warunkach klimatycznych. Elektrochemiczny potencjał aluminium  $-1,69V$  ustawia go w grupie metali nieszlachetnych.

Wychodząc z tego normalnego potencjału, to aluminium musiałoby reagować spontanicznie z wodą. W tym wypadku jednak tak nie jest, ponieważ przez naturalną warstwę tlenkową potencjał aluminium przesuwają się o ok. 1Volt w stronę wartości dodatnich (w praktyce oznacza to, że aluminium zachowuje się jak metale bardziej szlachetne niż to by wynikało z wartości jego potencjału elektrochemicznego).

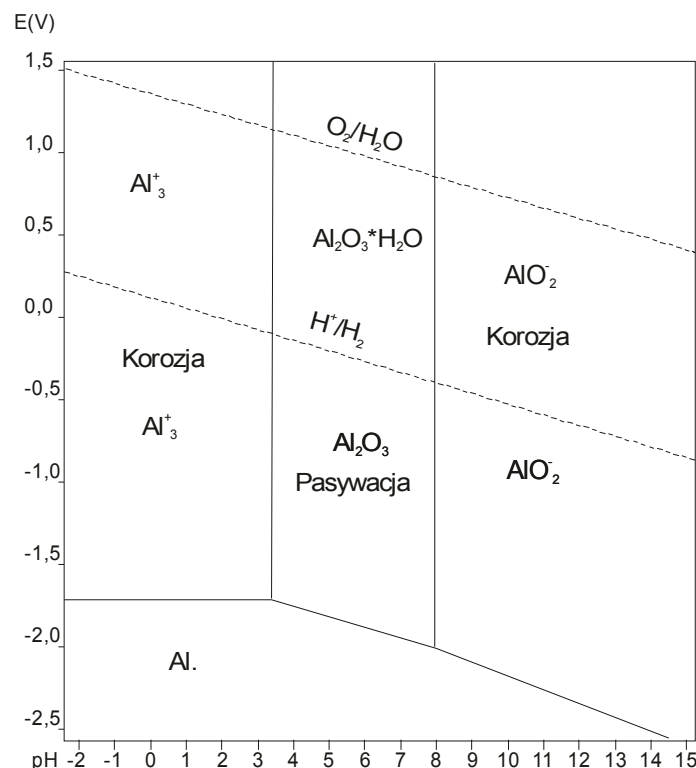
Magnez	-1.65
Cynk	-1.02
Aluminium Alloys 7072	-0.88
Aluminium Alloys 5xxx	-0.77 ÷ -0.79
Aluminium Alloys 7075-T3	-0.76
Aluminium Alloys 1XXX, 3xxx, 6xxx	-0.72 ÷ -0.75
Kadm	-0.74
Aluminium Alloys 2024-T6	-0.73
Stal węglowa, Żelazo	-0.50
Ołów	-0.47
Cyna	-0.41
Ołów-cyna (60-40)	-0.37
Mosiądz (60-40)	-0.20
Miedź	-0.12
Inconel	-0.04
Stal szlachetna (19-8, passive)	-0.01
Brąz (95-5)	+0.00
Nikiel	+0.01

Samoistna warstwa tlenkowa jest jednak bardzo cienka i jeśli powstaje na czystej chemicznie powierzchni aluminium wynosi po kilku sekundach ok. 10 nm (średnica atomu glinu wynosi 0,3 nm), po jednym dniu 0,003 do 0,005  $\mu m$  i po kilku miesiącach 0,1-0,5  $\mu m$ . Błona ta może być pogrubiona kilkaset razy w sposób sztuczny. Powłoki wytwarzane sztucznie metodami chemicznymi lub elektrolitycznymi są więc znacznie grubsze, a tym samym mają lepsze właściwości absorpcyjne, umożliwiające ich barwienie oraz właściwości antykorozyjne i adhezyjne.

Jeśli w otoczeniu jest wilgoć to w zewnętrznej strefie warstwy utlenionej dochodzi do hydratacji i tlenek staje się wodorotlenkiem  $Al(OH)_3$ . Powstałe w ten sposób warstwy nie są dekoracyjne i zbyt twarde, przez co łatwo ulegają wpływom warunków atmosferycznych i mechanicznych. Badania [1] wykazały, że warstwa ta składa się głównie z bemitu, wg reakcji:



Na szybkość tej reakcji istotny wpływ wywiera temperatura. Powyżej 75°C następuje szybki wzrost grubości do ok. 2  $\mu m$  (ten sposób wytwarzania powłoki nosi nazwę bemitowania).



Wykresy Pourbaix wskazują, że tlenek glinu zachowuje swoją trwałość tylko w środowisku obojętnym, natomiast ulega działaniu roztworów o pH niższym od 4 i wyższym od 9

Wytwarzane z aluminium przedmioty potrzebują dobrej ochrony korozyjnej. Uzyskuje się to w procesie elektrolitycznego utleniania aluminium (= Elokstal), powierzchnia aluminium przekształca się w pokrywającą ją równomiernie warstwę tlenkową. Stop aluminium, obróbka i parametry elokstalowania-anodowania określają wygląd warstwy utlenionej. W ten sposób wytworzona warstwa powierzchniowa jest twarda i dobrze chroni powierzchnie aluminium przed korozją i ścieraniem.

Dzięki różnym metodom wytwarza się użytkowe powłoki anodowe dekoracyjne spełniające różne funkcje. Materiał – aluminium w procesie anodowania (elokstalowania) staje się odporny na walencyjność, wytrzymały i łatwy w konserwacji. Metaliczny odpowiedni dla materiału szlachetny charakter zostaje zachowany.

Anodowane aluminium można bez problemu ponownie wykorzystywać, po okresie użytkowania wyroby z aluminium można powtórnie przetwarzać. W związku z tym można powiedzieć, iż metoda anodowania, nadając wymagane właściwości powierzchni aluminium, jest nieszkodliwa dla środowiska. Przy ponownym wykorzystaniu elementu budowlanego z aluminium warstwa utleniona pozostaje w piecu do wytapiania zamieniona na metaliczne aluminium.

Anodowane elementy budowlane z aluminium mają wiele zalet. Łatwa obróbka i wysoka wytrzymałość materiału pozwalają na prawie dowolne jego wykorzystanie. Anodowana warstwa powierzchniowa działa ochronnie i nie wymaga dużego nakładu przy konserwacji. Szeroka paleta rodzajów

struktury i barwy powierzchni daje dużą swobodę przy zastosowaniu elementów aluminiowych wykorzystując wysokie walory estetyczne zachęca do powszechnego zastosowania.

Powstająca w procesie anodowania warstwa anodowa nie przewodzi prądu jest bardzo twarda i pozwala na nadanie powierzchni nowego wyglądu poprzez jej zabarwienie. Warstwa anodowa z  $Al_2O_3$  jest warstwą ceramiczną, bardzo cienką i mocno połączoną z aluminium, z którego wyrasta.

Dzisiaj jest znanych wiele metod anodowania, które pozwalają na wytwarzanie warstw utlenionych o bardzo różnych właściwościach. Można wymienić kilka specyficznych cech warstw anodowych możliwych do osiągnięcia w tych procesach anodowania.

- zależne od metody różnice w grubości warstwy od 0,3 do ok. 200  $\mu m$ ,
- jasne jak szkło, przezroczyste warstwy,
- barwne warstwy przez zabarwienie warstwy utlenionej,
- barwne warstwy przez barwienie barwnikami organicznymi,
- elektrolitycznie barwione warstwy anodowe,
- warstwy utlenione z osadzonymi, wtrąconymi cząsteczkami funkcyjnymi (np. PTFE),

Obok wymienionych tabeli 1 metod standardowych stosuje się w niektórych dziedzinach zastosowania – np. w budowie maszyn, specjalne metody obróbki.

Możliwość pokrywania aluminium i jego stopów powłokami tlenkowymi zwiększyło w znacznym stopniu zastosowanie aluminium w różnych dziedzinach przemysłu w tym w budownictwie. Zaważyły o tym specyficzne właściwości warstw tlenkowych na aluminium, takie jak wysoka twardość, wysoka odporność na ścieranie, duża inertyność chemiczna, zapewniająca wysoką ochronę metalu przed słabo agresywnymi środowiskami i wpływami atmosferycznymi oraz idealna przyczepność warstwy do podłoża, uniemożliwiająca jej mechaniczne oderwanie.

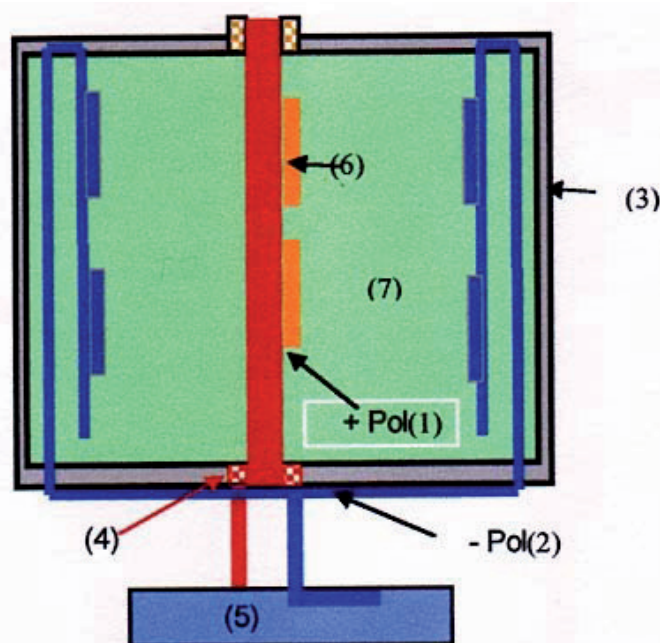
Właściwości powłok zależą od ich struktury i składu chemicznego. W skład powłok wchodzi różne odmiany polimorficzne

tlenku i wodorotlenku glinu. Znajomość własności fizyczno – chemicznych tych związków umożliwia właściwe kierowanie procesami wytwarzania powłok, ich barwienia i uszczelniania.

### 1.1.1. Teorie tworzenia powłoki

Formowanie się powłoki tlenkowej w procesie anodowego oksydowania nie zostało dostatecznie wyjaśnione ponieważ na proces ten ma wpływ wiele czynników takich jak: parametry procesu anodowania, skład i struktura aluminium i jego stopów, skład kąpeli.

Warstwa  $Al_2O_3$  powstaje na aluminium, jeżeli wyrób z tego metalu zanurzony zostanie w odpowiednim elektrolicie i włączony w obwód elektryczny prądu stałego jako anoda. Na rys. 2 przedstawiono schemat procesu anodowania.



Rys. 2 Schemat procesu anodowania:

- 1.+ biegun (anoda) = profil;
- 2.- biegun (katoda) = Al. – elektrody
- 3.wanna – elektrolizer;
- 4.wczep anodowy;
- 5.prostownik;
- 6.przedmiot obrabiany
- 7.elektrolit

Tabela 1: Warianty metod utleniania anodowego

Metoda	Zakres grubości warstwy w [ $\mu m$ ]	Barwa warstwy utlenionej	Dziedziny zastosowania
Metoda standardowa GS+GSX	5-10	bezbarwna	budownictwo, urządzenia domowe przemysł meblarski
Metoda standardowa GS+GSX zabarwiona organicznie	5-10	barwna	budownictwo, urządzenia domowe przemysł meblarski, architektura wnętrz
Metoda standardowa GS+GSX zabarwiona elektrolitycznie w Sn – elektrolicie (Metoda dwuetapowa)	5-10	jasny brąz do czarnego	budownictwo, urządzenia domowe przemysł meblarski, architektura wnętrz
Metoda standardowa + specjalny etap np. metoda Spektro-Color zabarwiona elektrolitycznie w Sn – elektrolicie (Metoda dwuetapowa)	5-10	jasny brąz do czarnego + odcienie zielonego; niebieskiego; szarego; żółtego i czerwonego	budownictwo, urządzenia domowe przemysł meblarski, architektura wnętrz
Anodowanie twarde	25-200 $\mu m$	bezbarwna do szarej	budowa maszyn i pojazdów; budowa samolotów
Anodowanie w taśmach	0,2-25	bezbarwna	architektura wnętrz; przemysł elektrotechniczny



Aby reakcja mogła przebiegać w elektrolicie muszą znajdować się aniony zawierające konstytucyjnie związany tlen np.: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (COO)<sub>4</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> itp.

Podczas elektrolizy ujemnie naładowane aniony znajdujące się w roztworze elektrolitu, zdążają do aluminiowej anody. Na anodzie następuje rozładowanie się anionów z wydzielaniem tlenu. W ten sposób kosztem redukcji anionu następuje utlenienie metalu anody zachodzące z wydzielaniem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na katodzie natomiast następuje redukcja elektrody kosztem utleniania się kationu, któremu towarzyszy wydzielanie się wodoru.

Uogólniając można stwierdzić, że łączenie się tlenu z materiałem anody jest wynikiem wielu procesów fizykochemicznych: dysocjacji, migracji jonów, rozładowywania się jonów na elektrodach i innych reakcji chemicznych.

Utlenianie się aluminium można przedstawić sumarycznie następującym równaniem:



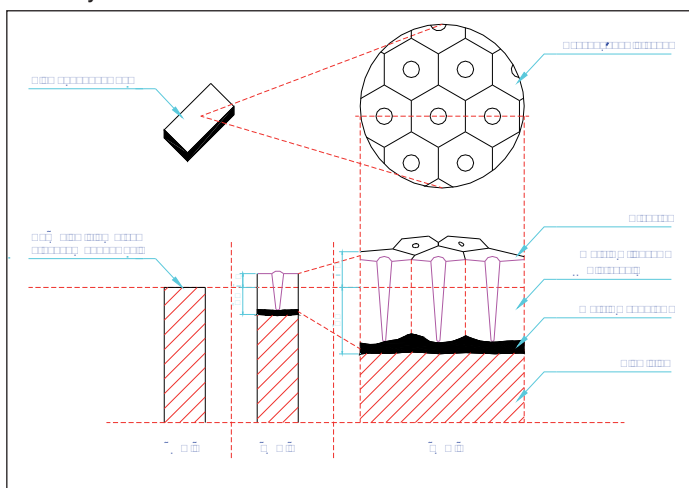
gdzie R<sup>2-</sup> – dwuujemny anion, np. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Elektrolitem w procesie anodowania jest na ogół kwas. Dzięki prężności roztwórczej metalu następuje przechodzenie kationów Al do roztworu a efekt rozpuszczalności potęgowany jest przez różnicę potencjałów między anodą i katodą, zapewniającą stały dopływ elektronów z anody.

W obszarze przy anodowym następuje nasycenie roztworu jonami Al<sup>3+</sup>, przy czym jednocześnie zwiększa się stężenie jonów OH<sup>-</sup> wędrujących do anody. Efektem jest zmniejszenie się wartości pH w strefie przy anodowej, co prowadzi do hydrolizy powstałej soli glinowej. Najpierw wydziela się hydrargilit a następnie bemit i pewne ilości disporu.

W końcowej fazie wodziany te, pod wpływem wydzielającego się ciepła reakcji, przechodzą w bezpostaciowy tlenek z niewielką domieszką γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i bardzo małą domieszką α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na rys. 4 przedstawiono zasadę i budowę tworzenia się warstwy tlenku.



Rys.4 Tworzenie się i budowa warstwy tlenku na aluminium

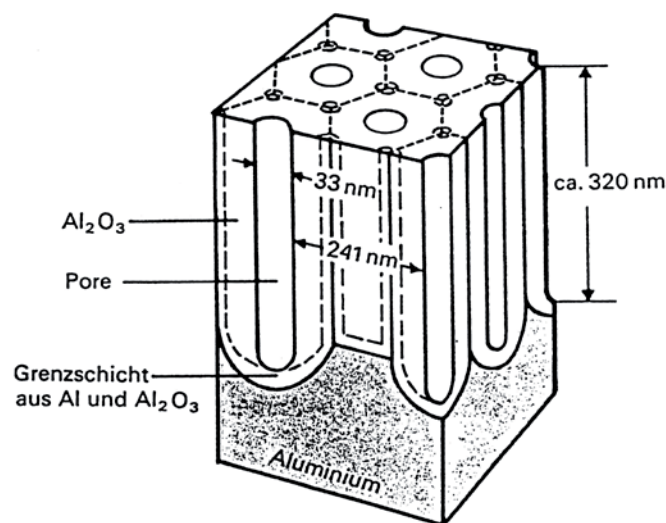
Anodowo wytworzone warstwy utlenione składają się z praktycznie pozbawionej porów dielektrycznej warstwy barierowej i leżącej nad nią drobno-porowatej warstwy kryjącej. Warstwa kryjąca powstaje z warstwy barierowej w procesie wtórnego rozpuszczania w elektrolicie. Natomiast warstwa

barierowa regeneruje się przy tym przez przekształcenie aluminium w tlenek aluminium z tą samą prędkością, z którą powstaje z niej warstwa kryjąca. Strona zewnętrzna jest podczas anodowania wystawiona na rozpuszczające działanie elektrolitu. Przy tworzeniu się tlenków jest stopniowo rozluźniania, rozpulchniana i rozpuszczana. Wyjaśnia to dlaczego anodowo wytworzone warstwy utlenione osiągają specyficzne dla zastosowanej metody grubości warstwy.

Warstwy kryjące składają się z wiązek włókien, które są skierowane głównie pionowo do powierzchni metalu. Włókna mają zewnętrzny płaszcz z tlenku glinu, który stopniowo do wewnątrz przechodzi w fazę, która jest tworzona z jonów elektrolitu.

Do pierwszych podstawowych teorii tworzenia powłoki i struktury warstwy należą teorie S.Setoh i A. MiYata [1].

Jak dotąd najczęściej załączanym modelem do wiedzy praktycznej jest model tworzenia powłoki według Kellera – Huntera [2]. Ilustracja 1 pokazuje zasadnicze przedstawienie modelu Keller – Huntera.



Ilustracja.1 model warstwowy według Kellera - Huntera

Odnosnie mechanizmu wzrastania warstwy anodowej Keller, Hunter i Robinson wyjaśniają, że elektrolit przewodzi prąd w porach na ich dno i dalej przenika przez twarde tlenek. W następstwie wysokiego oporu elektrycznego warstwy tlenkowej dochodzi do miejscowego wzrostu temperatury i w związku z tym do przyspieszenia procesu rozpuszczania przez znajdujący się na dnie pory roztwór elektrolitu. Pora rośnie w związku z tym dalej w kierunku powierzchni aluminium. Wielkość a także kształt pory zależy od rodzaju stosowanego elektrolitu, ale niezależnie od realizowanego napięcia roboczego. Grubość ścian pory i warstwy podstawowej zależy od napięcia roboczego.

Przedstawionymi modelami Kellera-Huntera nie da się jednak wyjaśnić wszystkich właściwości wytworzonej warstwy utlenionej. Szczególnie problematyczne jest jednoznaczne wyjaśnienie mechanizmu reakcji uszczelniania dodatkowego warstw anodowych.

„Jakość“ wytworzonych podczas anodowania warstw np. odnośnie odporności na korozję, twardości, ścieralności, efektów dekoracyjnych zoptymalizowano przez empirycznie



zebraną wiedzę. Czynniki wpływające na jakość są stale badane i poszerzane [3]. Jest to zasługą m.in. międzynarodowych związków d.s. jakości takich jak QUALANOD, które ustaliły podstawy dla standaryzacji warunków produkcji na całym świecie. Przy warstwach anodowych, które są produkowane przemysłowo z zachowaniem wymagań specyfikacji Qualanod, można dać gwarancje, że jakość odpowiada najlepszemu stanowi techniki.

Szczególnie badania Dr. D. Brodalla, ALCON GmbH, Germany ( ESTAL – Kongres 2003) [4] wyjaśniają strukturę i właściwości warstw utlenionych na bazie najnowszej wiedzy:

Warstwy utlenione powstałe podczas anodowego utleniania aluminium opisano w ostatnich dziesięcioleciach w wielu publikacjach z różnymi modelami, teoriami i hipotezami [1]. Najczęściej stosuje się model przy zastosowaniu tak zwanych heksagonalnych (sześciokątnych) komórek. Takie prezentacje modelu są wprawdzie obrazowe, ale są mylne w sugerowaniu krystalicznej struktury, a prawdziwe stosunki geometryczne nie są oddane realistycznie i dlatego prowadzą do fałszywych interpretacji. Szczególnie nie można było wyjaśnić i przez to także zrozumieć, mechanizmu uszczelniania.

Badania zależności strukturalno-chemicznych uwzględniając wszystkie znane najnowsze badania naukowe prowadzą do opisu: warstwa tlenkowa wytworzona w procesie utleniania anodowego aluminium jest szklista, amorficzna i zawiera przede wszystkim tylko elementy strukturalne z atomami aluminium, które są skoordynowane tetradycznie z atomami tlenu. Te czworościany  $AlO_4$  są połączone przez wspólne atomy tlenu, do co najmniej dimerowych jednostek. Dodatkowo sfera koordynacyjna elementów strukturalnych zawiera w sobie pomostowo połączone aniony elektrolitu. Powstające amorficzne, szkliste warstwy tej fazy tlenku mają nieuniknione pory już z powodu koniecznego przepływu prądu podczas elektrolitycznego wrastania w metal. Na granicy fazy względnie na froncie wrastania w metal powstaje czysta tlenkowa „warstwa barierowa”. Pory są ustawione równolegle do linii natężenia pól prądu. Powstające kolumny tlenkowe z w danym wypadku wewnętrzną porą formują pokrywając powierzchnie obok siebie zgodnie z naturą heksagonalne przyporządkowanie o strukturze makrokomórkowej, o strukturze plastra pszczelego [Ilustracja 5].

Ocena analiz elementarnych takich świeżo wytworzonych warstw prowadzi do chemicznego składu, który może być przedstawiony następująco w tak zwanej definicji tlenku w dobrym przybliżeniu jako „wartość przeciętna”:



Ważnym jest, że te z otwartymi porami jeszcze nie uszczelnione warstwy składają się przeważnie z czworościanów  $AlO_4$ ; określenie „warstwa utleniona” jest uzasadniona. Można wyjść z założenia, że tak zwana ”warstwa barierowa” utworzona na

granicy faz pomiędzy warstwą utlenioną i metalem z czystego  $Al_2O_3$  składa się z czworościanów  $AlO_4$ . Zachowuje strukturę ramową plastra pszczelego, względnie zewnętrzną sześciostronną konstrukcję kratową graniczących ze sobą słupów tlenkowych z wewnętrznymi porami, pierwotne czworościany  $AlO_4$  tworzą twardszą fazę tlenkową [Ilustracja 5]. Jest pozbawiona anionów elektrolitu. Wraz z wewnętrzną powierzchnią tworzonych por wzrasta stężenie anionów. Sama powierzchnia wewnętrzna powinna już być utworzona jako czysta składająca się z ośmiościanów  $AlO_6$  nasyconych anionami elektrolitu.

Chemicznie, w odniesieniu do ciał stałych dochodzi, w tej amorficznej fazie tlenkowej w sposób nieunikniony do powstania tak zwanej szerokości fazy, na którą mają także wpływ warunki tworzenia. Do tych warunków tworzenia zalicza się:

- Rodzaj elektrolitu
- Temperatura
- Gęstość prądu

Porównawcze badania prowadzą do wniosku, że prędkość wzrostu zależy od gęstość prądu i temperatury. Przy jednakowych elektrolitach pod względem chemicznym warstwy anodowe identyczne pod względem strukturalnym powstają w takich parametrach. Zależność ta jest następująca przy wysokich gęstościach prądu i wysokich temperaturach można uzyskać jednakową strukturę warstwy jak przy porównanie niskich gęstościach prądu i niższych temperaturach.

Przy ocenie temperatury decydująca jest „temperatura obiektu” a nie tylko temperatura kąpiel, ponieważ utlenianie anodowe jest procesem egzotermicznym a ciepło reakcji można odprowadzić od anodowanego obiektu tylko przez chłodzenie i cyrkulację kąpiel.

Prowadzone badania zmierzają do wyjaśnienia zjawisk występujących w procesie anodowania i w przyszłości pozwolą lepiej wyjaśnić określone częściowe procesy powstawania warstwy utlenionej oraz jej dalszej obróbki np. dodatkowego uszczelniania. Odnośnie szczegółowych wywodów dotyczących teorii powstawania powłoki należy w tym miejscu odesłać do obszernej literatury.

Literatura:

- [1]. Setoh, S u. A. Miyata: Effect of Electrolyte Concentration on the formation of anodic films. J.Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)17, 189/236 ( 1932)
- [2]. Hunter, M.S. u. P.E.: Determination of Barrier Layer Thickness of Anodic Oxide Coatings. J. Elektr.Soc.101
- [3]. Kiss, A.B. Szontagh, E. Keresztury, G.;ALUMINIUM; 61. Jahrgang 1985, 11, 821 f
- [4]. Dr.D. Brodalla,ALCON GmbH,Germany (ESTAL–Kongress2003)

