

2.2 Anodowanie – inżynieria procesowa

2.2.1. Praktyka anodowania w elektrolizie z kwasu siarkowego

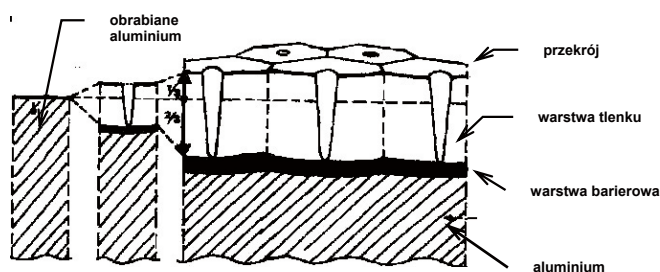
Przebieg procesu utleniania anodowego.

Proces anodowego utleniania polega na tym, że obrabiana część z aluminium jest podłączona w odpowiednim elektrolizie, przeważnie na bazie kwasu siarkowego, do dodatniego bieguna źródła prądu stałego (+) i w związku z tym staje się anodą. Biegun ujemny stanowi katoda wykonana z reguły także z aluminium. Pod działaniem podłączonego napięcia stałego zawierające tlen aniony ujemnie naładowane wędrują do anody i oddają tam tlen. Tlen reaguje z aluminium i tworzy się tlenek glinu. Powstaje bardzo cienka, nieporowata, elektrycznie izolowana utleniona warstwa barierowa. Elektryczny opór warstwy wzrasta wraz z powiększającą się grubością powłoki, co doprowadza do zmniejszenia przepływu prądu. Zjawisko to nie zachodzi w elektrolitach zawierających kwas siarkowy. Warstwa tlenku jest rozpuszczana przez elektrolit i następuje przekształcenie warstwy barierowej w delikatną, porowatą warstwę kryjącą. W związku z tym, iż powstaje stan równowagi między tworzeniem się warstwy barierowej i przekształcaniu warstwy barierowej, warstwa kryjąca może dalej rosnąć przy stałej grubości warstwy barierowej. Transport anionów następuje przez pory warstwy kryjącej, która rośnie proporcjonalnie do przepływu prądu, podlega jednak jednocześnie chemicznemu wtórnemu rozpuszczaniu przez elektrolit.

Dla wytworzenia powłoki o grubości 20 µm potrzeba w praktyce około 1Ah/dm² prądu.

Tlenek aluminium ma w porównaniu z metalicznym aluminium większą specyficzną objętość – ok. 1/3 warstwy barierowej i 2/3 warstwy tlenku.

Procesy elektrodowe przy anodowym utlenianiu aluminium można w znacznym uproszczeniu przedstawić w następującym wzorze sumarycznym:



Rys.1. Zasada tworzenia się warstwy tlenku



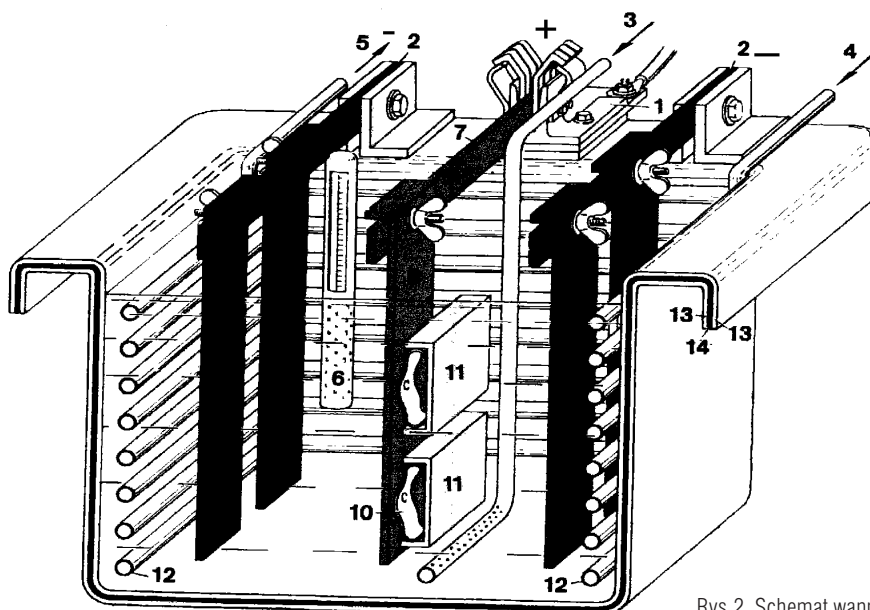
Najczęściej i najchętniej stosowane są roztwory H₂SO₄, w których uzyskuje się bezbarwne, przeźroczyste powłoki o wysokiej zdolności absorpcyjnej i dające się barwić. Powłoki wytwarzane w H₂SO₄ są porowate, posiadają dużą ilość wąskich kapilar dość równomiernie rozmieszczonych na powierzchni. W roztworach kwasu szczawiowego lub chromowego powstają powłoki gładkie.

Powłoki uzyskane w kwasie siarkowym posiadają największą porowatość lecz średnica kapilar jest najmniejsza. Powłoki o mniejszej porowatości uzyskiwane w elektrolizie kwasu szczawiowego mają kapilary o większej średnicy. Natomiast proces anodowania w kwasie chromowym prowadzi do powstawania najmniej porowatych powłok przy czym średnice kapilar są największe.

Wprowadzane do elektrolitów niewielkie ilości innych substancji nadają powłokom różne własności.

Anodowe utlenianie w kwasie siarkowym – proces GS

Proces jest prowadzony w elektrolizie zawierającym od 5% do 25% kwasu siarkowego z dodatkami zmniejszającymi wtórne rozpuszczanie powłoki w elektrolizie (np. dodatek kwasu octowego). Inne dodatki do elektrolitu, jak kwas chromowy, gliceryna i kwas szczawiowy, prowadzą do formowania warstw o różnorodnych własnościach.



Rys.2. Schemat wanny anodującej

Kwas siarkowy jest najczęściej stosowanym i najtańszym elektrolitem do anodowania, uzyskiwane powłoki są przezroczyste i twarde oraz dają się dobrze barwić i uszczelniać.

Roztwory H_2SO_4 charakteryzują się wysoką przewodnością elektryczną (maksymalna przewodność występuje przy gęstości 320 g/l), wskutek czego nie wymagają stosowania wysokich napięć. Można stosować zarówno prąd stały jak i zmienny o gęstości $0,8 \div 5 \text{ A/dm}^2$. W zależności od ustalonych parametrów: stężenia kwasu i gęstości prądu oraz od przeznaczenia powłoki, składu stopu, utlenianie można prowadzić w szerokim zakresie temperatur, tj. $0-30^\circ\text{C}$, w czasie 10-140 min.

Jedną z najbardziej znanych metod jest proces ELOXAL GS charakteryzujący się następującymi parametrami:

- stężenie elektrolitu – $15 - 20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$
- gęstość prądu – $1,4 - 1,8 \text{ A/dm}^2$
- napięcie – $16 - 18 \text{ V}$ (prąd stały)
- temperatura utleniania – $18 - 25^\circ\text{C}$
- czas utleniania – $20 - 40 \text{ min}$
- grubość powłok – $15 - 25 \mu\text{m}$

Na ogół w procesach anodowania w kwasie siarkowym gęstość prądu waha się w granicach $1-2 \text{ A/dm}^2$, napięcie $12 \div 20 \text{ V}$, temperatura elektrolitu $18 \div 22^\circ\text{C}$, a koncentracja H_2SO_4 w roztworze $150-180 \text{ g/l}$.

Dobór parametrów prądowych

Najbardziej znana reguła empiryczna (przybliżona) do obliczenia lub kontroli w przybliżeniu potwierdza, że z 1 Ah/dm^2 uzyskuje się od 15 do $18 \mu\text{m}$. Stosunek teoretycznej do efektywnej wydajności prądowej oznacza się jako anodowy stopień aktywności. Wynosi on, w zależności od metody i warunków, pomiędzy $0,5$ (kwas chromowy) i $0,8$ (twarde anodowanie). Dla metody GS-prądem stałym można się liczyć z wartością od $0,65$ do $0,75$. Jeśli przy „skalowaniu kąpeli” zna się całkowitą powierzchnię, całkowite natężenie prądu i czas przygotowania powierzchni oraz można zmierzyć uzyskaną grubość powłoki możemy zgodnie ze wzorem obliczyć anodowy stopień aktywności.

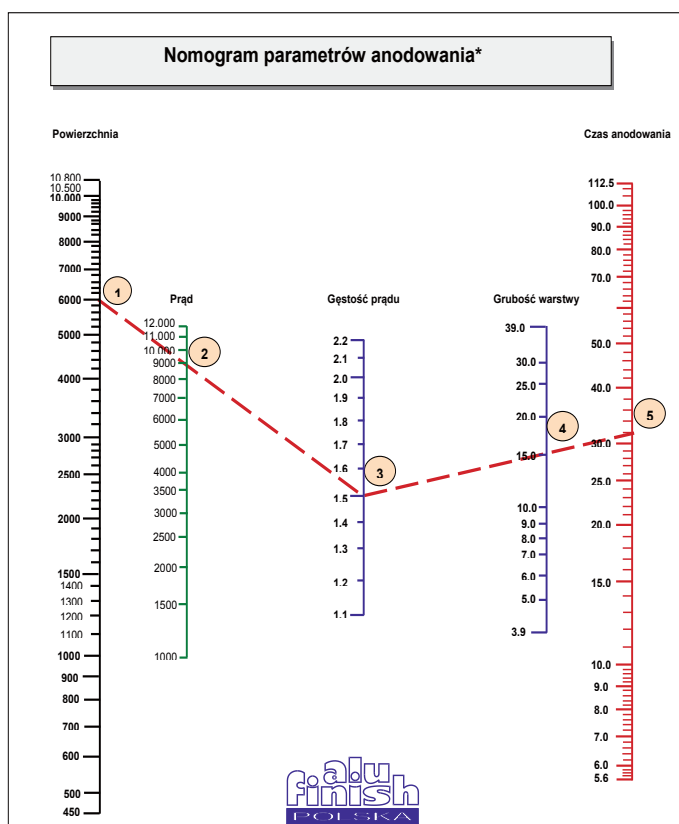
$$W = \frac{F \cdot H}{0,4 \cdot T \cdot I} \quad \text{albo} \quad W = \frac{H}{0,4 \cdot T \cdot D}$$

W - anodowy stopień aktywności
F - powierzchnia całkowita w dm^2
D - gęstość prądu w A/dm^2
T - czas w minutach
H - grubość powłoki w μm
I - całkowite natężenie prądu w A ($= D \cdot F$)
0,4 - elektryczny mnożnik korekty

Ustawiając prąd anodowania należy wziąć pod uwagę szereg parametrów, z których najważniejszym jest zapewnienie odpowiedniej gęstości D.

Do celów obliczeniowych możemy wykorzystać wzór lub też posłużyć się odpowiednim nomogramem pozwalającym wyznaczyć metodą graficzną odpowiednie wielkości.

$$I = \frac{H \cdot F}{0,4 \cdot W \cdot T}$$



Rys.3 Graficzna metoda doboru parametrów anodowania

Wpływ warunków prądowych

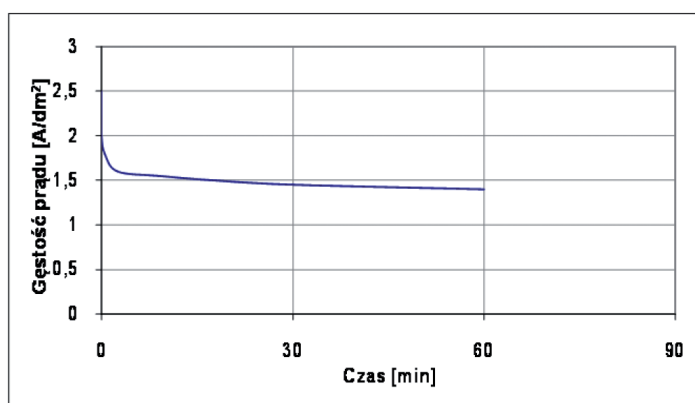
W miarę utleniania się powierzchni aluminium powstaje dielektryczna powłoka tlenkowa zwiększająca oporność elektryczną układu: detal – elektrolit – katoda.

Przy stałym napięciu na elektrodach gęstość spada najpierw bardzo szybko a później coraz wolniej, zbliżając się do pewnej, ściśle ustalonej wartości. Wykresem zmiany gęstości prądu w funkcji czasu jest krzywa przedstawiona na rys.4a, natomiast zależność napięcia granicznego od gęstości prądu na rys.4b.

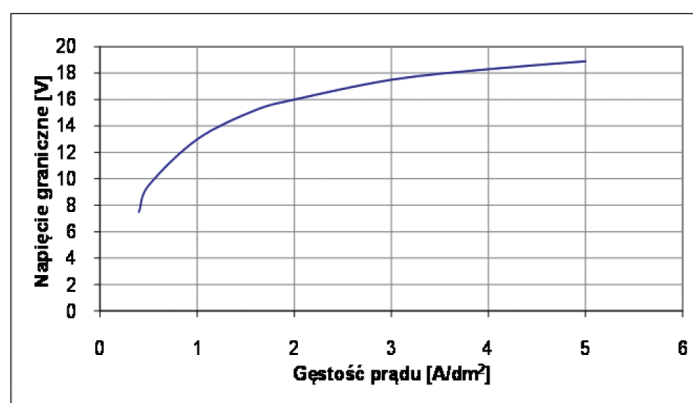
Przebieg i kształt tej krzywej zależy od składu chemicznego kąpeli, jej temperatury i napięcia prądu. Jednak, jak można zaobserwować, gęstość prądu nie jest wprost proporcjonalna do napięcia na elektrodach gdy pozostałe parametry są stałe.

Zgodnie z prawem Faraday’a przy wysokim napięciu i dużej gęstości prądu występują duże przyrosty warstwy zaporowej co prowadzi do tworzenia się grubej i twardej powłoki. Natomiast powłoki narastające przy niższych napięciach są cieńsze, bardziej miękkie.





Rys.4a. Wykres gęstości prądu w funkcji czasu



Rys.4b. Wykres napięcia granicznego w funkcji gęstości prądu

W praktyce tylko część dostarczonej energii zużyta zostaje na wytworzenie Al_2O_3 , ponieważ powłoka ulega częściowemu rozpuszczaniu, a część energii zostaje zużyta na reakcje uboczne i zamianę energii elektrycznej na ciepłą. Proces przebiega więc ze sprawnością $45\% \div 80\%$.

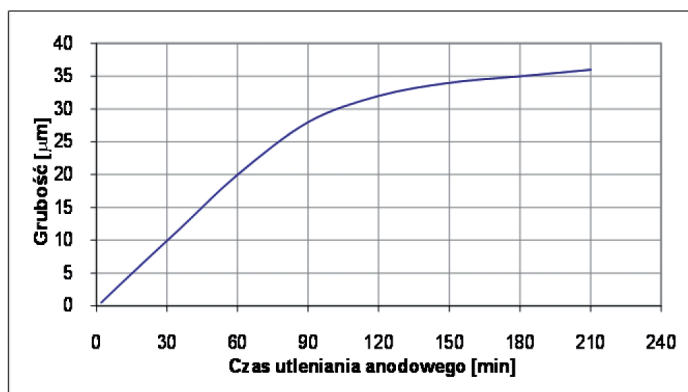
Aluminium można anodować nie tylko pod wpływem prądu stałego, lecz także za pomocą prądu zmiennego lub stałego ze składową zmienną. W przypadku prądu zmiennego obie elektrody wykonane są z aluminium lub stopu aluminium, a ponieważ utlenianie powierzchni zachodzi jednocześnie na obu elektrodach to dla zachowania tych samych warunków prądowych co w przypadku prądu stałego, czas anodowania musi być dwukrotnie dłuższy.

Powłoki wytworzone w procesie zasilania prądem zmiennym są bardziej elastyczne, bardziej porowate, mają jednak bardzo niejednorodną strukturę.

Czas trwania procesu

Teoretycznie masa narastającej powłoki byłaby wprost proporcjonalna do czasu procesu, gdyby nie rozpuszczające oddziaływanie elektrolitu na powstającą powłokę anodową. Dlatego też grubość powłoki nie może wzrastać nieograniczenie i w każdym przypadku, niezależnie od rodzaju procesu anodowania, osiąga po dłuższym lub krótszym czasie pewną maksymalną grubość.

Jak można zauważyć na rys. 5 początkowy szybki przyrost grubości powłoki stopniowo maleje i ustaje z chwilą gdy



Rys.5 Wykres przyrostu grubości powłoki w funkcji czasu utleniania anodowego

szybkość narastania Al_2O_3 staje się równa szybkość rozpuszczania Al_2O_3 w elektrolicie. Punkt w którym następuje ustalenie stanu równowagi zależy od rodzaju procesu anodowania.

Temperatura elektrolitu

Ze wzrostem temperatury elektrolitu zwiększa się szybkość rozpuszczania tlenku glinowego. Działanie rozpuszczające roztworu zwiększa się tak znacznie, że przy podniesieniu temperatury kąpeli z 20°C do 50°C grubość otrzymanej powłoki zmniejsza się 10-krotnie.

Wzrost temperatury wywiera przeciwne działanie niż wzrost gęstości prądu, to też chcąc otrzymać powłokę o określonej grubości w elektrolicie o wyższej temperaturze należy odpowiednio zwiększyć gęstość prądu. Jeżeli natomiast dążymy do otrzymania grubych powłok przy niskiej gęstości prądu to proces należy prowadzić w niskiej temperaturze.

W celu odprowadzenia ciepła wytworzonego wskutek przepływu prądu i w wyniku egzotermicznej reakcji utleniania stosuje się chłodzenie elektrolitu.

Anodowanie w podwyższonych temperaturach powoduje otrzymanie powłok miękkich, cieńszych, porowatych, o wysokich zdolnościach absorpcyjnych.

Urządzenie do chłodzenia

Ważnym założeniem dla osiągnięcia właściwej jakości warstw anodowanych odpowiadających DIN i EURAS, jest przestrzeganie stałej temp. elektrolitu w kąpeli do anodowania. Powstałe przez elektrolityczne procesy ciepło musi być ciągle odprowadzane – wymagana jest instalacja odpowiedniego zewnętrznego urządzenia do chłodzenia. Urządzenie do chłodzenia powinno spełniać następujące parametry:

temperatura pracy: $19^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

moc chłodzenia:

$$0,86 \times \text{Amper} \times (\text{Volt} + 3) = K \text{ (Kal./h)}$$

Mieszanie elektrolitu

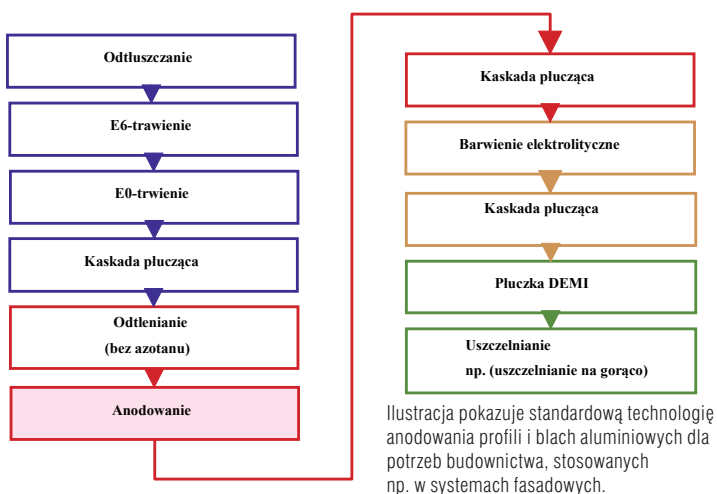
Mieszanie wywiera mniejszy wpływ na szybkość narastania powłoki tlenkowej niż temperatura, a wzrost szybkości narastania powłoki w czasie mieszania jest spowodowany odprowadzeniem ciepła od utlenionej powierzchni. Mieszanie obecnie realizowane jest za pomocą sprężonego powietrza w ilości 7-12 m³/h/m² powierzchni wanny. W ostatnim okresie firma Alufinish wprowadza do stosowania nowe metody mieszania roztworu elektrolitu, dzięki czemu zdecydowanej poprawie ulegają parametry uzyskiwanych powłok oraz wskaźniki techniczno – technologiczne (redukcja zapotrzebowania energii o 20 ÷ 25%).

Wytyczne i normy

Metoda anodowania w elektrolicie kwasu siarkowego została przyjęta jako podstawowa metoda wytwarzania dekoracyjnych powłok anodowych na aluminium.

Wszystkie parametry procesu anodowania zostały ujęte w normach ISO DIN 17611, ponadto zostały dokładnie zdefiniowane i opisane w wytycznych Qualanod.

QUALANOD jest organizacją zrzeszającą wytwórców i dostawców komponentów oraz wykonawców procesu anodowania, której celem jest zapewnienie wysokich parametrów jakościowych procesu anodowania aluminium i jego stopów ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb budownictwa. Na podstawie pomiarów parametrów można określić czy jakość powłok anodowych spełnia wymagania. Wytyczne Qualanod obszernie definiują poszczególne operacje tak by realizując wg nich proces technologiczny osiągać optymalne jakościowo warstwy anodowe.



Rys.6 Standardowa technologia (przedstawienie zasady) anodowania zgodna z Qualanod

W opracowaniu artykułu wykorzystano:

1. Praca zbiorowa – Poradnik Galwanotechnika Politechnika, WNT Warszawa 1983
2. Schneider H. – Wytwarzanie warstw anodowych jako sposób uszlachetniania powierzchni aluminium, Niemcy 2000
3. Jelinek T.W. – Oberflächenbehandlung von Aluminium Eugen G. LEUZE Verlag 1996
4. Birtel, H., Leute, W.: Aluminium 41(1965), s.52
5. Wytyczne Qualanod: wyd. 15.09.2004

System zakłada kontrolę przez upoważnionych inspektorów Qualanod poprawności prowadzenia technologii i zgodności jej przestrzegania z wytycznymi. Dzięki temu klienci anodowni będących członkami Qualanod otrzymują gwarantowaną jakość produktu. Dzięki systematycznej pracy stowarzyszenia QUALANOD w ostatnich latach znacznie wzrosła jakość i trwałość wyrobów aluminiowych wykorzystywanych powszechnie w nowoczesnej architekturze.

W tabeli podane są najważniejsze parametry metody GS (prąd stały - kwas siarkowy) zgodnie z wytycznymi Qualanod i normami PN EU definiującymi proces anodowania.

Stężenie w wolnym kwasie siarkowym	Maks. 200g/l - tolerancja +/- 10 g wartości roboczej
Zawartość aluminium	Nie więcej niż 20g/l - przeważnie 5-15g/l
Zawartość chlorków	< 100mg/l
Temperatura robocza	– klasa grubości 5;10 - nie więcej niż 21°C – klasa grubości 15;20;(25) - nie więcej niż 20°C – stabilność +/- 1,5 °C - niezależnie od wielkości wsadu
Gęstość prądu	1,2 – 2,0 A/dm ² dla klasy 5;10 1,4 – 2,0 A/dm ² dla klasy 15 1,5 – 2,0 A/dm ² dla klasy 20;25
Elektrody	Stosunek powierzchni katod do anod powinien być w zakresie 1:1,5 do 1:2,5 zaleca się stosowanie katod z aluminium odległość katody do anody nie powinna być mniejsza niż 150mm.
Przenoszenie obrabianych elementów po anodowaniu	Po zakończeniu cyklu anodowania obrabiane detale muszą być przeniesione z elektrolitu anodującego do płuczki najszybciej jak to możliwe. Nie można ich nigdy pozostawiać w kąpeli anodującej bez prądu.

Tabela 2.2.1 : Wytyczne Qualanod – Metoda GS

Wymagane grubości powłoki są ustalone jako „klasy grubości”. Dzięki temu użytkownik może łatwiej określić dla konkretnego przypadku odpowiednią i optymalną grubość powłoki.

Klasa	Minimalne średnie grubości w um	Zakres zastosowania
Klasa 5	5	Zastosowanie wewnątrz
Klasa 10	10	Zastosowanie wewnątrz
Klasa 15	15	Zastosowanie na zewnątrz
Klasa 20	20	Zastosowanie na zewnątrz
Klasa 25	25	Zastosowanie na zewnątrz

Tabela 2.2.2 : Klasy grubości warstw

