

LUDWIK WASILEWSKI, ADAM KORCZYŃSKI
ANDRZEJ MAŁACHOWSKI, JANINA DYLEWSKA
RAFAŁ DYLEWSKI

Katedra Elektrochemii Technicznej
i Elektrometalurgii

ELEKTROCHEMICZNE UTWARDZANIE POWIERZCHNI ALUMINIUM DO WYSOKIEJ TWARDOSCI

Cenne własności fizyczne, mechaniczne, metalurgiczne i chemiczne są powodem, że aluminium i jego stopy są szeroko stosowane w przemyśle, technice i w życiu codziennym. Zakres zastosowań aluminium coraz bardziej się rozszerza, a dynamika wzrostu jego produkcji nie ma sobie równej wśród metali o znaczeniu przemysłowym. Oprócz wielu zalet ma ono jednak zasadniczą wadę: bardzo małą twardość - około 35 Hv (Hv - twardość Vickersa, równa stosunkowi siły nacisku ostrosłupa diamentowego o kącie dwuściennym 136° do pola powierzchni odcisku).

Wadę tę można usunąć dwoma sposobami:

- 1) przez galwaniczne nałożenie twardych powłok,
- 2) przez eleksalowanie.

Niniejsze opracowanie dotyczy drugiej metody.

Warstewka Al_2O_3 , która samorzutnie tworzy się na powierzchni metalu i chroni ją przed dalszym utlenianiem tlenem powietrza jest dość twarda, ale cienka (rzędu 0,2 μ) i z powodu licznych por nie nadaje metalowi dostatecznej odporności na korozję chemiczną. Warstewką grubszą, bardziej odporną chemicznie i o lepszych własnościach mechanicznych można otrzymać przez utlenianie chemiczne lub elektrochemiczne. Zwłaszcza metody elektrochemiczne, polegające na anodowym utlenieniu aluminium dają tu dobre wyniki. Na drodze zmian środowisk elektrolitycznych oraz

parametrów utleniania można uzyskiwać powłoki tlenku glinu o różnej twardości, grubości, elastyczności i podatności na barwienie.

Celem niniejszej pracy było ustalenie optymalnych parametrów procesu eloksalowania dla uzyskania twardych i grubych powłok Al_2O_3 . Przebadano wpływ rodzaju środowiska elektrolitycznego, temperatury, stężenia elektrolitu, gęstości prądowej oraz czasu utleniania na własności uzyskanej warstwy Al_2O_3 .

Metodyka pracy

Przeznaczone do utleniania próbki z blachy aluminiowej odtłuszczano w gorącym trójchloroetylenie, trawiono chemicznie, polerowano elektrochemicznie [1] i na koniec spłukiwano strumieniem bieżącej wody destylowanej. Tak przygotowane próbki poddawano procesowi utleniania w szklanym, intensywnie chłodzonym elektrolizerze. Jako katodę stosowano blachę ołowianą. Do prób użyto elektrolitów sporządzonych z kwasu siarkowego, szczawiowego i chromowego. Po zakończeniu eloksalowania próbki płukano, sporządzano zglądy metalograficzne i na nich - przy użyciu mikrotwardościomierza - mierzono twardość powłoki tlenkowej metodą Vickersa [2]. Na podziałce okularu mikrotwardościomierza odczytywano wprost grubość warstwy Al_2O_3 .

Omówienie wyników

1. Wpływ rodzaju elektrolitu. Najtwardsze powłoki tlenkowe rzędu 700 Hv uzyskiwano stosując jako elektrolit kwas siarkowy. Nieco niższe twardości 400 do 500 Hv otrzymywano przy użyciu kwasu szczawiowego (por. rys. 1 i 2) najmniej przydatny okazał się kwas chromowy, ponieważ dawał powłoki tlenkowe o twardości w granicach 200-300 Hv.

2. Wpływ temperatury. Temperatura elektrolizy wynosiła od 0°C dla H_2SO_4 do $+20^\circ\text{C}$ dla $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Wzrost temperatury wpływał na zmniejszenie twardości i grubości powłoki (rys. 2), ponieważ następowało silniejsze działanie rozpuszczające elektrolitu. Podczas elektrolizy mieszano intensywnie-

nie elektrolit, aby zapewnić nieustanny i szybki dopływ zimnego roztworu do powierzchni anodowej i nie dopuścić do nadmiernego nagrzania się aluminium.

3. Wpływ stężenia elektrolitu. Stosowano 5 i 10%-wy H_2SO_4 , 4 i 10%-wy $H_2C_2O_4$ oraz 5 i 10%-wy kwas chromowy. Zmniejszenie stężenia elektrolitu dawało w efekcie pewien wzrost twardości i grubości powłoki oraz zmniejszenie jej porowatości.

4. Wpływ gęstości prądowej. Elokstalowanie prowadzono przy następujących gęstościach prądowych: 5, 8 i 11 A/dcm² dla H_2SO_4 ; 1,5 i 2 A/dcm² dla $H_2C_2O_4$; 0,2, 0,3 i 0,4 A/dcm² dla roztworu CrO_3 . Wzrost gęstości prądowej powodował zwiększenie twardości i grubości powłok i zmniejszenia porowatości. W miarę zwiększania gęstości prądu podczas utleniania barwa powłoki pogłębiała się, przechodząc od bezbarwnej poprzez jasno żółtą, brązowo-szarą do szarno czarnej.

5. Wpływ czasu utleniania. Rozpuszczanie się powłoki tlenkowej w elektrolicie powodowało, że ze wzrostem czasu utleniania grubość jej nie wzrastała nieograniczenie, lecz dochodziła do pewnej wartości maksymalnej, zależnej od parametrów elektrolizy. Powłoki otrzymane w krótszym czasie były cieńsze, ale twardsze i mniej chłonne.

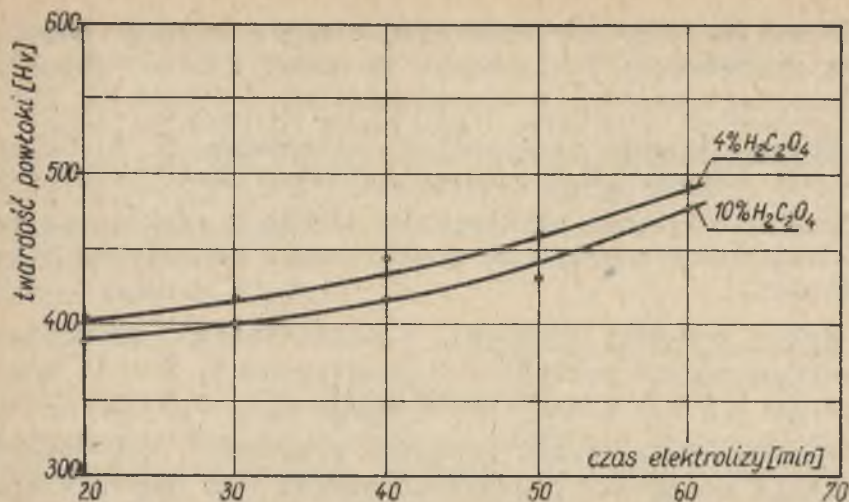
Z przeprowadzonych prób wynika, że dla uzyskania twardych powłok tlenkowych na aluminium należy stosować następujące warunki: krótki czas utleniania, niską temperaturę i wysoką gęstość prądową. Obniżenie stężenia elektrolitu powoduje znaczny wzrost grubości powłoki i niewielki wzrost jej twardości. Zastosowanie mniej agresywnego elektrolitu pozwala na stosowanie wyższej temperatury i mniejszej gęstości prądowej dla otrzymania powłok tej samej grubości.

Gładkość otrzymanej powłoki zależy przede wszystkim od stanu powierzchni aluminium przed elokstalowaniem.

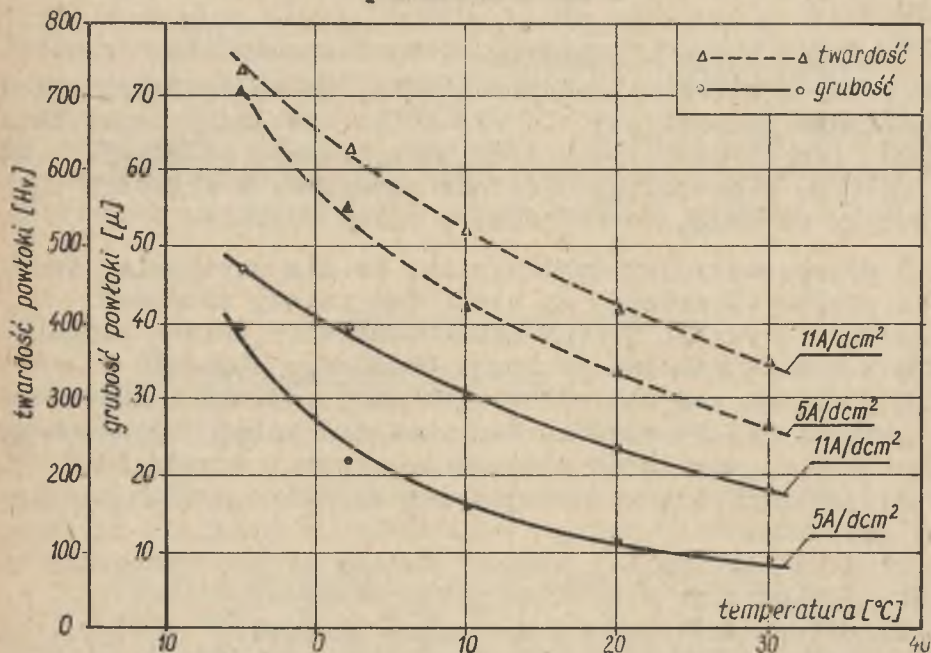
Określono następujące optymalne parametry utleniania dla uzyskania bardzo twardych powłok tlenkowych:

elektrolit 5-10% H_2SO_4

anodowa gęstość prądowa 11 A/dcm²



Rys. 1. Zależność twardości powłoki Al_2O_3 od czasu elektrolizy, dla 4%-wego i 10%-wego kwasu szczawiowego. Temperatura = 20°C



Rys. 2. Zależność twardości i grubości powłoki Al_2O_3 od temperatury elektrolizy i anodowej gęstości prądowej. Elektrolit: $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$

czas 10 minut

temperatura -6 do $+3^{\circ}\text{C}$

Powłoki uzyskane w tych warunkach mają twardość rzędu 700 Hv i grubość około 50μ .

Wyniki przedstawionych badań wykorzystano między innymi przy utwardzaniu aluminiowego tłoka do modelu silnika Różyckiego.

LITERATURA

- [1] Bilfinger R. i in. (Früher Pfanhauser): Galvanotechnik, cz.I, wyd.9, Lipsk 1949, str. 342.
- [2] Błażewski S.: Pomiary twardości metalu, Warszawa 1953, PWT, str. 11-64.
- [3] Garnier H.: Revue de l'Aluminium. 36. nr 263, 1959 str. 349-350.
- [4] Bielajew A.I.: Metalurgia metali lekkich, Katowice 1954, PWT, str. 11-31.
- [5] Wendell M. Latimer: Oxydation Potentials, wyd. 2, Nowy Jork 1953, str. 280-283.