

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów

Laboratorium Ochrony przed Korozją

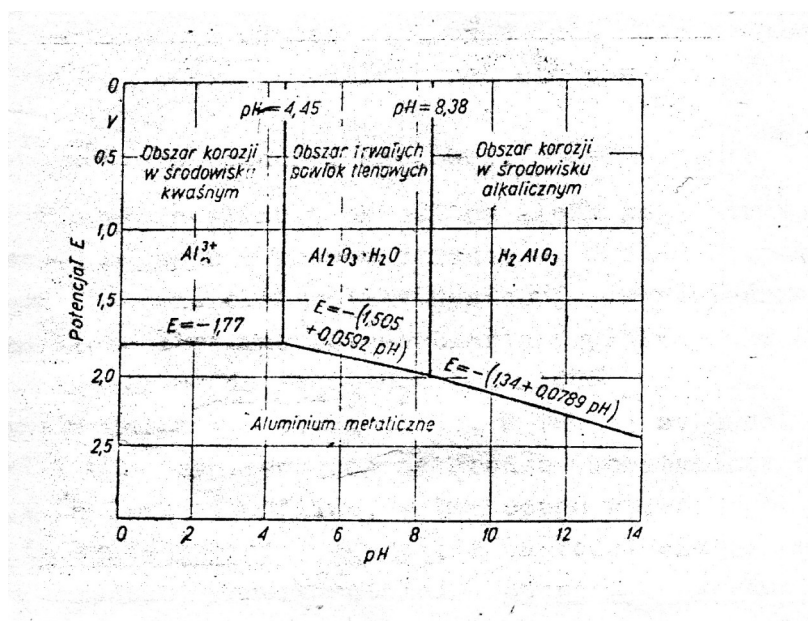
GALWANOTECHNIKA II Ćw. 6: ANODOWE OKSYDOWANIE ALUMINIUM

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie się z technologią wykonywania powłok tlenkowych na aluminium metoda elektrolityczną na przykładzie wytworzenia powłoki Al_2O_3 na stopie aluminium w kąpeli kwasu siarkowego (VI).

WPROWADZENIE

Glin jest pierwiastkiem amfoterycznym i może rozpuszczać się zarówno w środowisku kwaśnym, tworząc jony Al^{3+} , jak i alkalicznym z wytworzeniem jonów H_2AlO_3^- . W obszarze pH od 4,45 do 8,38 glin pokrywa się trwałą warstwą tlenku $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bemit). Wytworzenie grubej ochronnej powłoki jest możliwe w specjalnie kierowanym procesie korozji w środowiskach utleniających, zarówno kwaśnych jak i alkalicznych o wartościach pH znajdujących się poza omawianym obszarem. Ilustruje to wykres Groota i Peekema (rys.1.). W warunkach przemysłowych znalazły zastosowanie głównie elektrolity kwaśne. Warstwa tlenku wytworzona na aluminium bądź jego stopach metodami elektrolitycznymi charakteryzują się wysoką twardością, dużą odpornością na ścieranie, idealną przyczepnością uniemożliwiającą oderwanie od podłoża, oraz dużą inertnością chemiczną zapewniającą ochronę metalu przed słabo agresywnymi środowiskami.



Rys. 1. Wykres zależności potencjału aluminium od wartości pH w temp. 25°C.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Mechaniczne oczyszczenie powierzchni

Próbki wykonane ze stopu aluminium należy przeczyszczyć papierem ściernym SiC o gradacji 180 a następnie wypolerować używając papierów ściernych o gradacji 400, 600, 800. Próbki należy zmierzyć i określić ich powierzchnię (tylko powierzchnię czynną – powierzchnię tej części próbki, która w czasie elektrolizy zanurzona jest w roztworze kwasu siarkowego!).

Odtłuszczenie

Powierzchnię próbki należy odtłuścić w alkoholu etylowym (można do tego celu użyć też innych rozpuszczalników organicznych np. czterochlorek węgla lub acetonu, wg zaleceń prowadzącego ćwiczenia).

Trawienie (opcja)

Trawienie przeprowadza się w wodnym roztworze NaOH o stężeniu ok. 175g/l i temperaturze 40°C przez okres 3 minut. Po zakończeniu trawienia próbkę należy przepłukać w wodzie destylowanej.

Wybłyszczanie (opcja)

Aby nadać powierzchni wysoki połysk należy poddać ją dodatkowemu procesowi wybłyszczania chemicznego lub elektrochemicznego.

Metoda chemiczna. Wytrawione próbki należy włożyć do roztworu wyblyszczającego podgrzanego do temperatury 100°C na okres od 2 do 4 min.

Skład chemiczny wg metody Alupol:

- kwas fosforowy d = 1,7 zaw. 53%
- kwas siarkowy d = 1,84 zaw. 41.6%
- kwas azotowy dymiący d = 1,52 zaw. 4.5%
- kwas borowy zaw. 1.4%
- węglan miedzi trójwodny zaw. 0.5%

Metoda elektrochemiczna. Wyblyszczanie można również przeprowadzić metodą elektrochemiczną. Do tego celu opracowano skład wielu roztworów.

Przykładowy skład roztworu i warunki procesu wg metody Brytal:

- bezwodny węglan sodu (Na_2CO_3) zaw. 15%
- bezwodny fosforan trójsodowy zaw. 5%
- temperatura 80-90°C
- napięcie 9-12V
- czas 8 min.

Po zakończeniu procesu próbki przepłukać w wodzie destylowanej.

Warunki procesu oksydowania

Do najczęściej stosowanych elektrolitów, w których przebiega proces oksydowania aluminium należą: kwas chromowy, fosforowy, szczawiowy, kwasy organiczne, o stałej dysocjacji wnoszącej co najmniej 10^{-4} . W ćwiczeniu stosowany jest 20% roztwór kwasu siarkowego o gęstości 1,14 g/cm³. Katodę stanowi blacha ołowiana.

Grubość powłoki oblicza się ze wzoru:

$$H = \frac{0.4 \cdot W \cdot T \cdot I}{F} \quad [\mu\text{m}]$$

gdzie:

W – anodowy stopień skuteczności (średnio 0.65)

T – czas [min]

I – natężenie prądu [A]

F – powierzchnia [dm²]

W zależności od gęstości prądu, czasu elektrolizy, temperatury elektrolitu można otrzymywać powłoki o różnych właściwościach, zestawionych w tabeli 1.

Tabela 1. Rodzaje oraz warunki otrzymywania powłok w procesie anodowego oksydowania aluminium w 20 % kwasie siarkowym.

Rodzaje powłok	Temperatura [°C]	Gęstość prądu [A/dm ²]	Czas [min]
Twarde, przezroczyste	10-16	1,5-2,0	30
Normalne	18-20	1,5-2,0	30
Cienkie, przezroczyste (na powierzchni błyszczące)	18-20	0,5-1,0	10-30
Grube do barwienia lub impregnowania	20-22	2,0-2,5	30-60

W celu przeprowadzenia procesu anodowego oksydowania aluminium przygotować ok. 1,5 dm³ 20% roztworu H₂SO₄ i napełnić nim naczynie elektrolityczne. Do stojaka, w którym umieszczona jest elektroda ołowiana przymocować płytkę aluminiową, podłączyć przewody elektryczne do zasilacza prądu stałego.

Warunki prowadzenia procesu podaje prowadzący ćwiczenia. Przed włączeniem zasilania należy wyliczyć wartość natężenia prądu elektrolizy na podstawie wskazanych warunków.

Zasilanie układu wolno włączyć tylko za zgodą prowadzącego ćwiczenia!

W czasie oksydowania kontrolować natężenie prądu. W razie konieczności regulować napięcie zasilania tak, aby zachować stałą wartość prądu przez cały czas trwania procesu. Po zakończeniu oksydowania płytkę aluminiową należy wypłukać w wodzie destylowanej.

Barwienie powłoki (opcja)

W celach dekoracyjnych stosuje się barwienie powłoki ochronnej używając barwników organicznych i nieorganicznych. W ćwiczeniu stosuje się barwienie roztworem KMnO₄ (o stężeniu około 20g/l) na kolor brązowy lub oranżem metylowym (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) na kolor pomarańczowy. Czas barwienia wynosi 20 minut w temperaturze 35°C. Płytkę Al powinna uzyskać jednorodne zabarwienie na całej powierzchni uprzednio pokrytej elektrolitycznie tlenkiem. Po zakończeniu barwienia płytkę wypłukać w wodzie destylowanej.

Uszczelnianie (opcja)

Uszczelnianie jest procesem eliminującym pory otwarte w powłoce. Proces ten należy prowadzić przez zanurzenie oksydowanej (i zabarwionej) próbki Al w gorącej (min. 95°C) wodzie destylowanej przez 30 minut.

Na zakończenie należy wysuszyć płytkę a następnie dokonać wzrokowej obserwacji wyników przeprowadzonych procesów. Zwrócić uwagę na jakość oraz jednorodność uzyskanej powłoki, równomierność i jakość zabarwienia oraz przyczepność powłoki do podłoża (zarysowanie ostrym przedmiotem). Zebrane obserwacje i wnioski umieścić w sprawozdaniu.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Cel ćwiczenia
2. Zadane parametry procesu
3. Obserwacje z przebiegu anodowego oksydowania płytki Al
4. Obliczenia teoretycznej grubości warstwy Al_2O_3
5. Obserwacje dotyczące barwienia (jeśli było wykonywane) oraz odporności powłoki tlenkowej
6. Wnioski

Zagadnienia do opracowania

1. Właściwości fizykochemiczne glinu
2. Stopy aluminium i ich zastosowanie
3. Proces anodowego oksydowania aluminium
4. Budowa i mechanizm powstawania powłoki
5. Stopień szczelności anodowej
6. Czynniki wpływające na przebieg procesu anodowego oksydowania aluminium
7. Metody nanoszenia powłok ochronnych

Literatura

1. A. Bielański Chemia ogólna PWN Warszawa 1990
2. Ochrona przed korozją – praca zbiorowa Wydawnictwo Komunikacji i Łączności 1986
3. W. Porabix Wykłady z korozji elektrochemicznej PWN Warszawa 1978
4. G.W. Akimow Podstawy nauki o korozji i ochrony metali PWT Katowice 1952
5. Poradnik galwanotechnika – praca zbiorowa PWN Warszawa 1961
6. J. Mikuła Technika wytwarzania. Powłoki ochronne Rzeszów 1979