

Tvrdé vrstvy na slitinách hliníku

Bc. Tomáš Fiala

Tento text popisuje experimenty a měření provedená na Fakultě strojní ČVUT v Praze v souvislosti s hledáním možností zlepšení technologického procesu a vlastností vrstev vytvořených pomocí tvrdé anodické oxidace na malých rotorech firmy Rieter CZ a.s. Současně byla navázána spolupráce s firmou EKOCHÉM-PPÚ s.r.o., jejíž chemické přípravky byly použity pro přípravu technologických lázní.

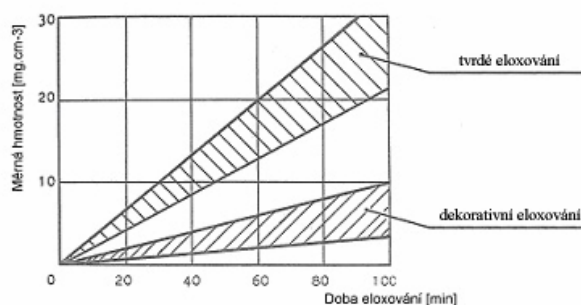
1. Úvod do anodické oxidace

1.1 Podmínky anodické oxidace

Anodická oxidace je proces úpravy povrchu využívající přirozeného sklonu hliníkových slitin k oxidaci, má za úkol nejen získání dekorativně-ochranných vlastností, ale také zlepšení vlastností tribologických. Toho dosahujeme pomocí technologie tvrdé anodické oxidace.

Rozhodujícími faktory pro výsledné vlastnosti a jakost oxidické vrstvy jsou především: materiál, předúprava povrchu, typ elektrolytu, proudová hustota, elektrické napětí, doba anodické oxidace, teplota lázně, chlazení a míchání lázně a v neposlední řadě způsob uchycení a zavěšení materiálu.

Tloušťka oxidické vrstvy roste se vzrůstající proudovou hustotou, rostoucím napětím, s klesající teplotou a se snižující se koncentrací elektrolytu. Jakost oxidické vrstvy, převážně z hlediska tvrdosti a ořezuvzdornosti, nejvíce ovlivňuje proudová hustota a od toho se odvíjející teplota lázně. Ukazatelem jakosti vrstvy je v tomto případě její měrná hmotnost. Rozdíl mezi nárůstem vrstvy v podmínkách tvrdého a dekorativního eloxování znázorňuje obrázek 1.1.



Obr. 1.1 Závislost měrné hmotnosti vrstvy na době anodické oxidace

Pracovní teplota lázní se může dle zvoleného postupu pohybovat v rozmezí -20 °C až +15 °C. Při použití elektrolytu na bázi kyseliny sírové je optimální a ekonomický rozsah pracovní teploty -5°C až 5°C. V tomto rozmezí dosahují vytvářené vrstvy ve všech sledovaných parametrech maximálních hodnot. Regulační systém musí být schopen při silném a stejnoměrném pohybu lázně udržet teplotu v celém objemu lázně s přesností ± 2 °C.

Proudová hustota se při anodické oxidaci pohybuje v rozmezí $2,5 \div 6$ A/dm². Hodnota napětí je závislá na eloxovaném materiálu, požadované tloušťce vrstvy a použitým elektrolytu, je v rozmezí 30÷120 V. Napětí není při pracovním cyklu konstantní a je nutné ho

zvyšovat. Při známé ploše eloxovaného zboží je výhodné pracovat v proudové řízeném režimu k zajištění stejné požadované tloušťky vrstvy.

Dalším sledovaným faktorem je míchání lázně. Dostatečný pohyb lázně je důležitý ze dvou důvodů. Je nutné zabránit místnímu přehřátí lázně v blízkosti eloxovaného materiálu a potlačit tvorbu a usazování bublin plynů na povrchu materiálu, které by bránily tvorbě oxidické vrstvy. Míchání lázně se nejčastěji provádí pomocí stlačeného vzduchu, který nesmí obsahovat zbytky olejů a jiných nečistot, nebo pomocí mechanických míchadel.

Doba anodické oxidace se řídí požadovanou tloušťkou vrstvy. Jelikož se však po určité době růst vrstvy zastaví, není vhodné tuto dobu prodlužovat, neboť by převládl vliv rozpouštění vrstvy elektrolytem. Při použití stejnosměrného proudu je doba oxidace 10 až 80 minut.

1.2 Vlastnosti tvrdě eloxovaných vrstev

Tvrdým eloxováním získává hliníková slitina i značně lepší korozní odolnost oproti běžnému dekorativnímu eloxování. S rostoucí tloušťkou vrstvy však stoupá riziko vzniku trhlin, které mohou působit jako kapiláry, čímž odolnost proti korozi klesá.

Tepelně izolační vlastnosti oxidické vrstvy poskytují tepelnou ochranu hliníku až do teploty 300 °C. Do této teploty je dobře snášeno i ohřátí a následné ochlazení vzduchem. Nad teplotou 350 °C dochází k rozrušování vrstvy, která při rychlém ochlazení praská. Toto poškození však nemá kromě vzhledu vážnější důsledky na vlastnosti vrstvy.

Odolnost vrstvy proti tepelným šokům lze zlepšit pomocí zušlechťení, které se provádí zahřátím na teplotu 95÷100 °C, výdrží na této teplotě po dobu 40 minut a následným ochlazením na pokojovou teplotu. Maximální rychlost ohřátí a ochlazení by nemělo být vyšší než 3,2 °C·min⁻¹.

Tvrdé oxidické vrstvy mají velmi dobré izolační vlastnosti, čehož se hojně využívá převážně v elektrotechnice. Napětí potřebné k proražení vrstvy o tloušťce 1 μm odpovídá 20÷40 V. Měrný elektrický odpor vrstvy při teplotě 20 °C je 40.10¹⁸ Ω·mm²·m⁻¹, což je srovnatelné s hodnotami skla a porcelánu. K zajištění odpovídající elektrické izolace je třeba maximálně omezit přítomnost vlhkosti a vodních par a dále se vyhnout vysokým místním tlakům, které by mohly zapříčinit poškození vrstvy.

Mezi nejvíce sledované parametry vrstev vytvářených tvrdou anodickou oxidací patří především jejich tloušťka a mikrotvrdost. Tvrdou anodickou oxidací vznikají vrstvy o tloušťce v rozmezí 20÷150 μm, jejichž mikrotvrdost dosahuje hodnot 350÷400 HV, v některých případech až 500÷800 HV. Při těchto hodnotách tvrdosti se odolnost proti opotřebení zvyšuje do té míry, že je při nízkých zatíženích srovnatelná s odolností nástrojové oceli. Odolnost proti opotřebení je závislá především na dosažené tvrdosti vrstvy a dále je úzce spjata s úpravou povrchu před eloxováním. Protože tendence povrchu během tvrdého eloxování směřuje k vyšší drsnosti, je třeba dbát na to, aby příprava povrchu k eloxování byla co nejlepší a povrch byl co nejhladší. Za podmínek tvrdého eloxování se drsnost povrchu zvýší asi o 0,25÷0,5 μm u tvářených slitin, zatímco u slévárenských slitin se toto zvýšení drsnosti pohybuje v rozmezí 1,25÷2,5 μm.

Zkoušky ukazují, že se vzrůstající tloušťkou tvrdé vrstvy dochází k poklesu pevnosti v tahu u většiny slitin hliníku. Snížení meze únavy vzniká soustředěním napětí v pórech a mikrotrhlinách. Při tvrdém eloxování se pórovitost pohybuje okolo 12 % oproti 25 % při dekorativním eloxování. Z toho je zřejmé, že u tvrdého eloxování dochází k zachování vyšší meze únavy materiálu. Snížení meze únavy lze zmírnit utěsněním vrstvy v dichromanu draselném nebo vroucí deionizované vodě. Utěsněním vrstvy zlepšíme únavové vlastnosti, ale dochází ke snížení odolnosti proti opotřebení a částečně i izolačních vlastností.

2. Popis řešeného problému

Na Ústavu strojírenské technologie ČVUT v Praze bylo v předchozích letech uvedeno do provozu laboratorní pracoviště pro tvrdou anodickou oxidaci hliníku a jeho slitin, jehož cílem je především prohloubení znalostí o vlastnostech vytvářených tvrdých vrstev.

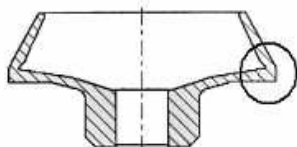


Obr. 2.1 Pracoviště tvrdé anodické oxidace (eloxační vana)

Následně byla navázána spolupráce s firmou Rieter a.s., která se zabývá výrobou textilních strojů.

Jedním z detailů, k jehož úpravě se využívá tvrdé anodické oxidace, jsou rotory doprácích strojů, jež jsou vyráběny z hliníkové slitiny AlMgSiF31 a AlMgSiF34 a jejich otáčky za provozu dosahují hodnot až $100\,000\text{ min}^{-1}$. Při takto vysokých otáčkách dochází vlivem odstředivé síly k abrazivnímu opotřebení povrchu rotoru dopadajícími vlákny příze.

Kritickým místem rotoru, nejvíce ovlivňujícím jeho životnost, je vnitřní drážka naznačená na obr. 2.2. Vzhledem k tvaru eloxované plochy, je tvorba oxidické vrstvy v drážce omezena, nejvíce vlivem akumulace tepla v materiálu a místním zvýšením teploty elektrolytu.



Obr. 2.2 Rotor doprácího stroje – nejvíce exponované místo

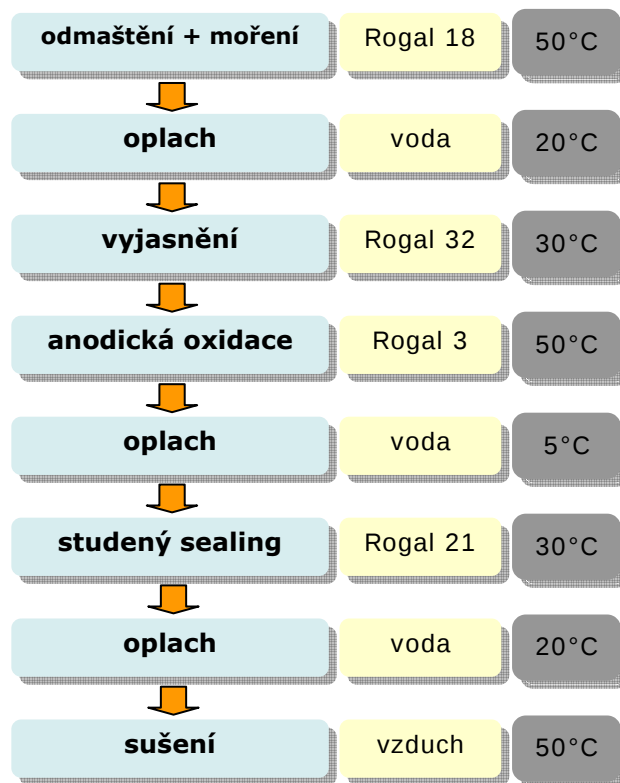
Výzkumným záměrem je modifikace technologických parametrů a technologického postupu tak, aby došlo ke zlepšení rozhodujících vlastností vrstvy, tedy její tloušťky a mikrotvrdosti v inkriminovaném místě.

3. Použitá technologie

Prvním krokem ke zlepšení parametrů vytvářených vrstev je volba vhodného složení eloxační lázně. Proto došlo k oslovení firmy Ekochem-PPÚ s.r.o., která se zabývá výrobou chemických přípravků pro povrchové úpravy a projevila zájem o spolupráci na testování lázně nového složení vhodné pro tvrdou anodickou oxidaci. Vzhledem k dobrým výsledkům s těmito přípravky a výhodným pracovním podmínkám, byly zvoleny pro přípravu technologických lázní i v tomto případě.

Dále bylo potřeba stanovit vliv technologických parametrů (teploty lázně, proudové hustoty, času a.o.) na kvalitu vrstev.

Obrázek 3.1 znázorňuje technologický postup navržený pro tvrdou anodickou oxidaci rotorů.



Obr. 3.1 Technologický postup tvrdé anodické oxidace

Moření a odmaštění

Pro odmaštění a moření byla použita lázeň **Rogal 18** což je radikální odmašťovací lázeň s mořícím efektem zvyšujícím produktivitu. Lázeň je vhodná pro odmaštění hliníku a jeho slitin s jemným mořícím efektem, takže je schopná odmastit a očistit i silně znečištěné a zoxidované povrchy. Po odmaštění a oplachu je nutné součástku aktivovat – vyjasnit v 10 ÷ 20 % kyselině dusičné, nebo v lázni **Rogal 32**.

Označení jednotlivých složek lázně:

Rogal 18.1 – je základní a zesilovací sůl

Rogal 18.2 – je přísada zajišťující zvýšenou emulgační schopnost a zajišťující tvorbu pěny (tato složka se přidává při poklesu pěnivosti)

Příprava 10 litrů lázně:

Pracovní podmínky:

1 ÷ 2 kg Rogal 18.1

20 ÷ 50 ml Rogal 18.2

Optimální koncentrace: 150 g·l⁻¹

Provozní koncentrace lázně : 100 ÷ 200 g·l⁻¹

Provozní teplota: 40 ÷ 65 °C

Doba: 1 ÷ 5 minut

Vyjasnění

K vyjasnění součástí byla použita lázeň založená na přípravku **Rogal 32**, která nahrazuje běžně používanou lázeň na bázi kyseliny dusičné. Nová lázeň má dobrý čistící efekt, také zlepšuje hygienu a bezpečnost práce. Vyřazením kyseliny dusičné se podstatně snižuje koncentrace dusičnanů v odpadních vodách. Svým složením je **Rogal 32** šetrnější k životnímu prostředí, než lázně s dusičnany.

Příprava 10 litrů lázně:

7 litrů destilované vody
3 litry kyseliny sírové akumulátorové
200 ÷ 400 g přísady **Rogal 32.1**
20 ÷ 50 ml přísady **Rogal 32.2**

Pracovní podmínky:

teplota lázně: 20 ÷ 30 °C
doba: 1 ÷ 5 minut
pH: 1
min. koncentrace H₂SO₄: 100 g·l⁻¹
provozní koncentrace: 100 ÷ 150 g·l⁻¹ H₂SO₄

Lázeň pro tvrdou anodickou oxidaci

Jako elektrolyt pro tvrdou anodickou oxidaci byla použita lázeň na bázi kyseliny sírové a přípravku **Rogal 3**. Tato lázeň se vyznačuje nižší koncentrací kyseliny sírové než běžně používané lázně. Použité přísady zlepšují kvalitu oxidické vrstvy a také pracovní podmínky. Povlaky z této lázně vykazují vyšší tvrdost a silnější vrstvy.

Příprava 10 litrů lázně:

6,6 litrů vody (destilované)
3,4 litrů kyseliny sírové (akumulátorové)
300 g přísady Rogal 3 A
300 g přísady Rogal 3 B
pro lepší smáčivost lze rovněž přidat 10 ml
přísady Rogal 3.1.

Pracovní podmínky:

Teplota lázně: -5 až +5°C
Doba: 20 ÷ 60 minut
(dobu je nutné upravit dle požadované tloušťky)
Tvorba vrstvy: 1,6 ÷ 2 μm/min při 4 A·dm⁻²
Proudová hustota: 2 ÷ 8 A·dm⁻²

Utěsnění

Do technologického postupu bylo zařazeno utěsnění vrstvy pomocí lázně **Rogal 21** (studený sealing). Lázeň **Rogal 21** je určena pro studený sealing. Hlavním přínosem této lázně je úspora energie, protože její provozní teplota je 20 ÷ 30 °C. Doba utěsnění závisí na tloušťce vrstvy oxidu, v provozu odpovídá cca 40 minutám.

Příprava 10 litrů lázně:

0,2 ÷ 0,3 litry Rogalu 21

Provozní podmínky:

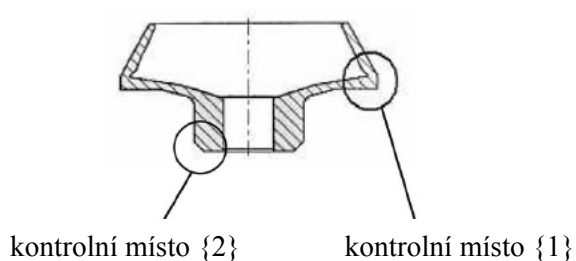
optimální koncentrace roztoku niklu: 2g·l⁻¹
rozsah koncentrace niklu: 1 ÷ 3 g·l⁻¹
pH lázně: 5,5 ÷ 6,5
(optimálně pH 6)
provozní teplota: 20 ÷ 30 °C
doba utěsnění: 1 μm·min⁻¹

4. Pracovní podmínky a výsledky experimentu

Upravované rotory byly rozděleny do čtyř skupin dle použitých technologických podmínek. U jednotlivých vzorků byly následně vyhodnoceny tyto parametry:

- tloušťka vrstvy na dvou místech rotoru
- průměrná vylučovací rychlost
- tvrdost vrstvy

Pro měření tloušťky vytvořené vrstvy byla zvolena dvě kontrolní místa (viz obrázek 4.1). Místo {1} v kritickém prostoru uvnitř rotoru, místo {2} na vnějším povrchu rotoru.



Obr. 4.1 Kontrolní místa na rotoru

Následující tabulka ukazuje rozdělení vzorků do skupin a pracovní parametry, při nichž byly upraveny.

Tab 4.1 Technologické podmínky při přípravě jednotlivých vzorků

	proudová hustota [A·dm ⁻²]	napětí (počátek-konec) [V]	teplota elektrolytu [°C]	doba eloxování [min]
vzorek 1	2	20-28	5	60
vzorek 2	2	22-28	0	60
vzorek 3	2	24-30	-5	60
vzorek 4	2	26-40	-10	60
vzorek 5	4	22-36	5	45
vzorek 6	4	26-40	-2	30
vzorek 7	4	26-40	-5	30
vzorek 8	4	28-40	-10	25
vzorek 9	6	22-40	0	30
vzorek 10	6	24-40	-5	30
vzorek 11	6	28-40	-10	30
vzorek 12	8	24-40	0	20
vzorek 13	8	26-40	-7	20

4.1 Určení tloušťky vrstvy v kritickém místě a posouzení její kvality

Jelikož ve sledovaném kritickém místě dochází ke zhoršení technologických podmínek (vzrůst teploty, malá výměna elektrolytu) bylo potřeba stanovit kvalitu vrstvy pomocí metalografických výbrusů.

K pozorování a měření v reálném čase byl použit moderní konfokální laserový mikroskop Olympus LEXT OLS 3000, který je provozován *Centrem technologických informací a vzdělávání* – CTIV. Pomocí tohoto přístroje je možné získat simultánní zobrazení vzorků ve třech rozměrech a ve skutečných barvách. Konfokální laserový D.I.C. režim umožňuje analýzu povrchů se zvýrazněním jemných texturových změn. Díky těmto vlastnostem získáváme reálný obraz vrstvy a to ve 3D zobrazení.

Pro každý vzorek bylo provedeno proměření tloušťky vrstvy v místech vnitřního zápichu a vybrány hodnoty charakterizující její kolísání. Nízké hodnoty tloušťky charakterizují necelistvost vrstvy v určitém místě.

Tab. 4.2 Charakteristické hodnoty tloušťky vrstvy v kontrolním místě {1} v μm

vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6	vzorek 7	vzorek 8	vzorek 9	vzorek 10	vzorek 11	vzorek 12	vzorek 13
40,59	27,13	22,64	30,64	56,96	40,42	32,60	19,04	42,66	42,50	37,88	39,25	30,92
27,51	18,45	21,67	22,76	47,82	32,20	24,52	28,20	33,55	23,88	31,00	33,30	32,17
8,86	14,24	13,04	12,50	35,16	16,60	27,70	21,36	35,05	22,12	29,81	25,51	27,30
4,71	17,16	16,18	28,74	37,13	35,84	25,89	22,36	33,84	19,57	31,38	20,83	21,81
6,51	19,45	26,52	18,33	38,16	31,90	17,10	16,18	33,72	17,50	30,83	25,93	16,87
22,36	24,86	10,17	15,00	32,68	14,58	13,04	12,30	28,33	20,00	9,72	27,74	27,70
5,07	16,01	17,52	23,21	25,06	27,70	14,55	16,42	21,03	25,50	7,86	26,15	26,48
2,64	6,51	16,09	21,34	27,81	24,62	18,33	12,94	26,99	24,91	7,17	19,45	27,51
7,12	2,50	6,72	6,01	34,26	6,07	26,48	9,75	15,09	26,01	26,35	31,62	26,05
18,80	10,04	14,17	19,45	29,45	23,39	24,78	19,76	40,22	36,20	32,43	29,59	22,67

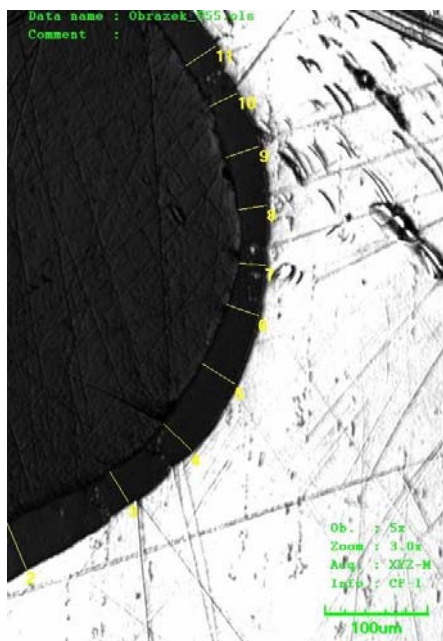
Z tabulky 4.2 je patrný výskyt chyb ve vytvořené vrstvě (tloušťka vrstvy pod $10\ \mu\text{m}$). Pokud kvalitu vrstvy posuzujeme z hlediska tloušťky vytvořené vrstvy a její rovnoměrnosti, můžeme konstatovat, že dobrých výsledků bylo dosaženo u vzorků číslo 5, 7, 9, 10, 12 a 13.

Tab. 4.3 Průměrné hodnoty tloušťky vrstvy v kontrolním místě {2} v μm

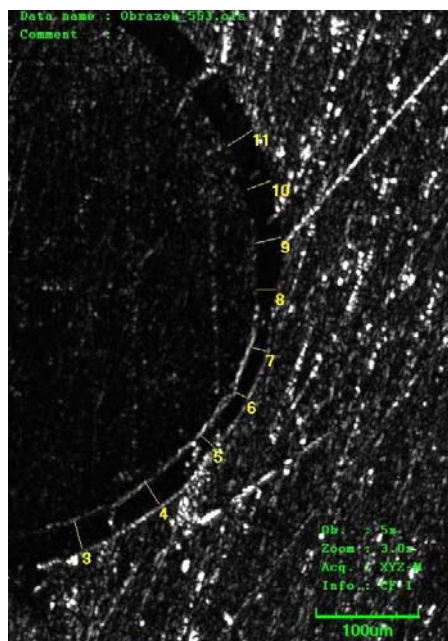
vzorek 1	vzorek 2	vzorek 3	vzorek 4	vzorek 5	vzorek 6	vzorek 7	vzorek 8	vzorek 9	vzorek 10	vzorek 11	vzorek 12	vzorek 13
48,00	34,00	40,00	39,00	64,00	47,00	44,00	34,00	52,00	45,00	42,00	41,00	45,00

Tabulka 4.3 ukazuje fakt, že na vnějším povrchu došlo k vytvoření kvalitní vrstvy o dostatečné tloušťce při všech technologických podmínkách. Nejlepších hodnot bylo opět dosaženo u vzorku číslo 5.

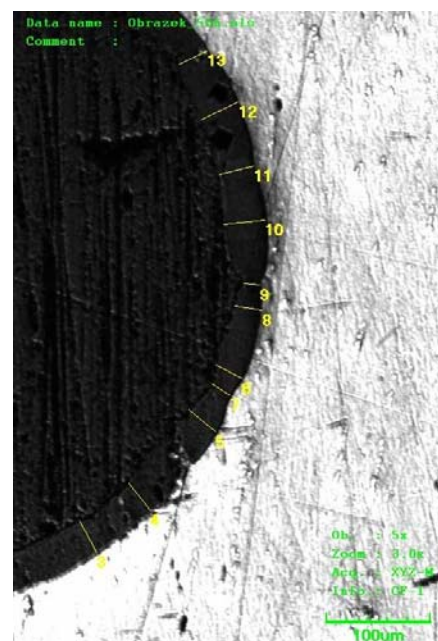
Obrázek 4.2 zobrazuje reálný vzhled vrstev vytvořených v kontrolním místě {1} u vybraných vzorků.



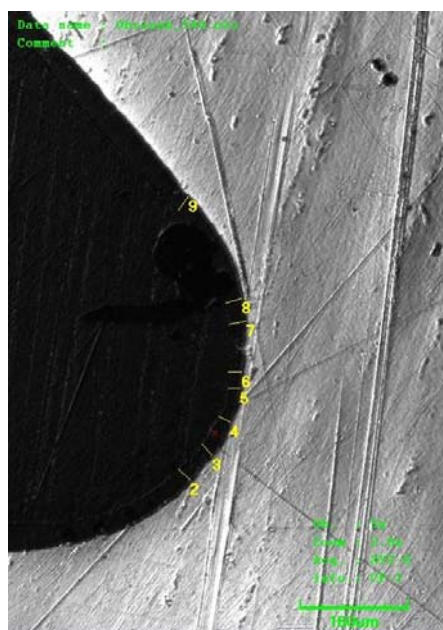
vzorek 5



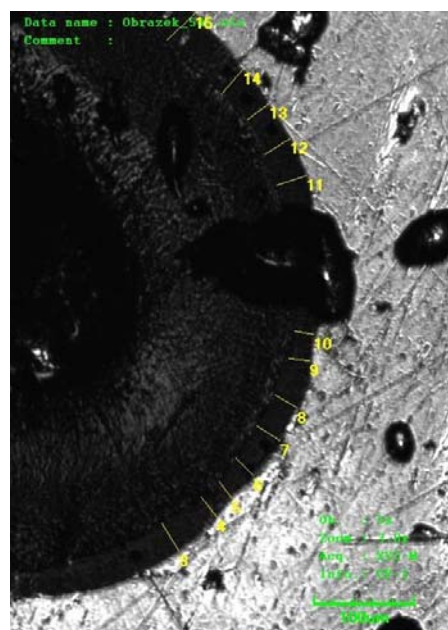
vzorek 7



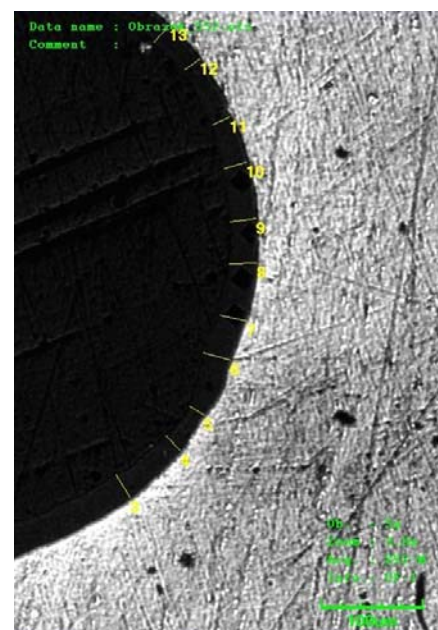
vzorek 9



vzorek 10



vzorek 12



vzorek 13

Obr. 4.2 Fotografie kontrolního místa {1} vybraných vzorků získané pomocí konfokálního laserového mikroskopu Olympus LEXT OLS 3000 (120x zvětšeno)

4.2 Hodnocení vrstvy z hlediska tvrdosti

Z hlediska trvanlivosti tohoto detailu je dalším rozhodujícím parametrem vrstvy její mikrotvrdomost. Měření mikrotvrdomosti bylo prováděno pomocí metalografického mikroskopu NEOPHOT 30.

Parametry měření mikrotvrdomosti:

Nominální hodnota zkušební síly: 0,49 [N]
Teplota okolí: ~20 [°C]
Doba zatížení nominální silou: 10 [s]
Typ použité metody: HV 0,05

Tab. 4.4 Naměřené hodnoty mikrotvrdomosti v kontrolním místě {1} ve stupních Vickerse

	HV1	HV2	HV3	HV4	HV5	průměrná hodnota tvrdomosti HV 0,05
vzorek 1	391	442	424	437	424	424
vzorek 2	471	451	520	471	437	471
vzorek 3	498	520	551	551	545	534
vzorek 4	481	456	433	456	487	463
vzorek 5	395	415	424	461	451	430
vzorek 6	456	433	456	456	471	455
vzorek 7	456	461	471	433	481	461
vzorek 8	446	471	481	503	520	485
vzorek 9	415	428	411	492	481	446
vzorek 10	428	487	492	509	545	493
vzorek 11	481	509	520	492	481	497
vzorek 12	503	481	515	446	456	481
vzorek 13	492	515	471	492	503	495

Pokud porovnáme hodnoty mikrotvrdomosti v kritickém místě u původních součástí (dle údajů výrobce 300 ÷ 350 HV) s hodnotami v tabulce 4.4, můžeme konstatovat **nárůst mikrotvrdomosti o 40 ÷ 50%!** Jelikož mikrotvrdomost vrstvy má na odolnost proti abrazi rozhodující vliv, lze námi navržený technologický postup považovat za vhodný pro další použití.

5. Závěrečné shrnutí

Z výše uvedených údajů jednoznačně vyplývá, že s rostoucí proudovou hustotou roste kvalita vrstvy jak z hlediska tloušťky, tak z hlediska mikrotvrdosti. Optimální hodnota proudové hustoty se pohybuje v rozmezí $4 \div 5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. S tím spojená doba anodické oxidace se jeví optimální v délce **30 ÷ 45 minut**. Určení optimální teploty elektrolytu je obtížnější, neboť měřením zjišťujeme teplotu lázně jako takové (průměrnou teplotu), která je odlišná od skutečné teploty na povrchu součásti (vlivem uvolňování Jouleova tepla), zvláště pak v místech s obtížnější výměnou elektrolytu. Z tohoto důvodu je třeba intenzitu chlazení lázně přizpůsobit množství a složitosti upravovaných dílů. U složitějších dílů intenzivnějším odvodem tepla zpravidla dosahujeme lepších výsledků. Přesto lze konstatovat, že optimální rozmezí teploty elektrolytu je **-5 až +5 °C**, podmínkou je však tuto teplotu udržet pokud možno konstantní po celou dobu procesu anodické oxidace. V tomto případě byla také potvrzena schopnost lázně (Rogal 3) zajistit tvorbu kvalitní vrstvy i při zvýšené teplotě **+5 °C**. To se jeví jako velmi dobrá vlastnost, neboť dochází ke **snížení výrobních nákladů** vlivem nižší spotřeby elektrické energie na chlazení.

Výsledky této práce byly předány firmě Rieter a.s., která se na jejich základě rozhodla uplatnit navržený technologický postup a složení lázně ve výrobě.

Použitá literatura:

- [1] FIALA, Tomáš. *Anodická oxidace hliníku za účelem tvorby tvrdých a otěruvzdorných vrstev*. Praha, 2005. 79 s. Diplomová práce na ČVUT v Praze Fakultě strojní.
- [2] COTELLE, C. M.; SPRAGUE, J. A.; SMIDT, F. A.. *Surface Engineering of aluminium and aluminium alloys*, In: ASM Handbook Volume 5 Surface Engineering, 1999, ISBN 0-87170-384-X.
- [3] ČSN EN 2536. *Letectví a kosmonautika. Tvrdá anodická oxidace hliníkových slitin*. 1997
- [4] FIALA, Tomáš. *Tvrde a otěruvzdorné vrstvy na slitinách hliníku*. Příspěvek: Slovensko – Česká konferencia Študentskej vedeckej a odbornej činnosti. Trnava, 2006. 11 s.
- [5] KOPŘIVA, Jan. *Tvrde anodická oxidace za účelem zvýšení otěruvzdornosti*. Diplomová práce. Praha, 2005. 79 s. Diplomová práce na ČVUT v Praze Fakultě strojní.
- [6] *Ekochem-PPÚ s.r.o.* URL: <<http://www.ekochem-ppu.cz/>> [cit. 2007-04-12].