

Hemijsko taloženje kalaja na aluminijumu i njegovim legurama

Klipovi za motorne pile, mopede, motokultivatore i sl. izrađuju se od aluminijumskih legura i zaštićuju se prevlakama kalaja. Pošto je kalaj prema elektrohemiskom potencijalu plemenitiji od aluminijuma, nanosi se u odgovarajućim kupatilima hemijskim putem. Na ovaj način na pripremljenoj površini mogu se dobiti slojevi debljine do 0,003 mm. Ova prevlaka, uprkos svojoj maloj debljini ima odlične klizne i zaštitne osobine. Kalajna prevlaka na površini klipa pomaže i ubrzava uhodavanje novog klipa u cilindru i sprečava zaribavanje pri preopterećenju. Naročito je povoljan uticaj prevlake kod startovanja motora, kad klipovi rade u uslovima suvog i polusuvog trenja.

Razvili smo florboratno kupatilo za hemijsko kalajisanje dijelova od aluminijuma i njegovih legura sa redukcionim sredstvom. Potencijal redukcionog sredstva je negativniji od potencijala aluminijuma, s tim da razlika nije suviše velika. U kupatilo smo dodali dodatke za sjaj koji značajno poboljšavaju izgled prevlake.

Ključne riječi: prevlaka kalaja, aluminijum, kalaisanje, klip

UVOD

Hemijsko taloženje metala je autokatalitički proces taloženja kompaktnih metalnih prevlaka na površini predmeta uslijed uzajamnog dejstva katjona metala i redukcionog sredstva (donor elektrona) koji se nalazi u kupatilu. Bitna prednost hemijskog taloženja je taloženje metalne prevlake uniformne debljine po reljefnoj površini, za razliku od elektrohemiskega taloženja metala. Hemijskom taloženju metala na metale i nemetale prethode operacije odmašćivanja, nagrizanja i aktiviranja.

Imerzionalno taloženje je spontano nanošenje metalne prevlake na osnovni (elektronegativniji) metal iz kupatila koje sadrži jone metala prevlake. Imerzionalno taloženje se razlikuje od autokatalitičkog procesa i ne zahtjeva prisustvo redukcionog sredstva u rastvoru jer osnovni metal ima ulogu redukcionog sredstva. Debljina prevlake dobijene imerzionim načinom je ograničena, zato što taloženje prestaje kada se površina osnovnog metala prekrije metalnom prevlakom. Više temperature povećavaju brzinu taloženja a mješanje često pokazuje povoljne efekte. Predmeti moraju biti detaljno odmašćeni prije nanošenja prevlake. Imerzionalne prevlake koriste se u dekorativne svrhe ili kao podmazivači pokretnih metalnih dijelova.

Hemijsko taloženje metala ima veliku primjenu kao što je taloženje bakra, nikla, kalaja, kobalta, srebra, zlata, paladijuma, platine, rodijuma i nekih legura na bazi ovih metala. Hemijsko taloženje kalaja ima

široku primjenu u metalskoj, elektro i prehrabrenoj industriji. Hemijski je postojan, ne crni na vazduhu i nije otrovan. U ovom radu je obrađeno hemijsko taloženje kalaja na aluminijumu i njegovim legurama, tj. na klipovima motora sa unutrašnjim sagorjevanjem.

OSOBINE KLIPPOVA I NJIHOVA POVRSINSKA ZAŠTITA

Spoljne površine klipova oblažu se galvanskim ili hemijskim prevlakama koje pomažu i ubrzavaju uhodavanje novog klipa u cilindru i sprječavaju zaribavanje klipa pri opterećenju. Naročito je povoljan uticaj prevlake kod startovanja motora, kad klipovi rade u uslovima suvog ili polusuvog trenja. Ovo je važno, jer klipovi koji počinju da zaribavaju vrlo brzo i teško oštećuju radne površine cilindra.

Prevlake za zaštitu klipova moraju posjedovati sljedeće osobine:

- dobro vezivanje sa osnovnim materijalom,
- dobre osobine protiv trenja,
- sposobnost plastičnog deformisanja,
- otpornost prema habanju,
- sposobnost samopodmazivanja,
- nerastvorljivost u gorivu i mazivu,
- ne smije korodirajuće djelovati na klip, karike i cilindre.

Od metalnih prevlaka za klipove naročito su podesne meke prevlake kalaja i olova, koje se uslijed mogućnosti znatnih plastičnih deformacija brzo prilagođavaju, a istovremeno su otporne na koroziju. Zbog otrovnosti olova, u posljednje vrijeme za aluminijiske

Adrese autora: ¹Tehnološki fakultet, Banja Luka,
²Tem inženjer, Banja Luka

Primljeno za publikovanje: 20. 12. 2012.

Prihvaćeno za publikovanje: 17. 03. 2013.

klipove primjenjuju se isključivo prevlake kalaja. Kalaj je prema prirodnom elektrolitičkom potencijalu plemenitiji od aluminijuma, nanosi se u odgovarajućim kupatilima hemijskim putem. Pri tome dolazi do izvjesnog rastvaranja aluminijuma, dok se taloženjem ne obrazuje sloj kalaja čime proces prestaje. U takvim kupatilima mogu se, na odgovarajući način pripremljenoj površini, dobiti slojevi debljine 0,003 mm. Ova prevlaka, uprkos svojoj maloj debljini ima odlične klizne i zaštitne osobine.

Čist aluminijum nije pogodan za izradu klipova. Materijal treba da ispuni sljedeće zahtjeve:

- da ima zadovoljavajuću čvrstoću i tvrdoću kod visokih temperatura,
- nizak temperturni koeficijent istezanja,
- dobre osobine klizanja i veliku čvrstocu prema habanju.

Klipovi se izrađuju od legura prikazanih u tabeli 1.

Tabela 1 - Vrste legura za izradu klipova

Oznaka	Grupa legura	Stanje isporuke
KS 1275	AlSi12CuNiMg	G*, P*
KS 281.1	AlSi18CuNiMg	G, P
KS 280	AlSi21CuNiMg	G
KS 282	AlSi25CuNiMg	G, P
KS 270	AlSi10CuNiMg	G, P
KS 1275S	AlSi12CuNiMg	G, (P)
KS Y	AlCu4Ni2Mg	G, P

*G – toplo obrađe kokilni liv

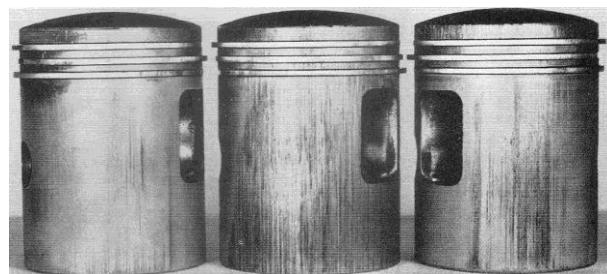
*P - ispresano i toplo obrađeno

UZROCI OŠTEĆENJA KLIPOVA I NAČIN OTKLANJANJA

Može se reći da skoro u svim slučajevima do oštećenja klipa dolazi zbog njegove nestručne izrade ili zbog nepodešenog rada motora. Nije uvijek lako objasniti svaki slučaj oštećenja klipa i šta je bio uzrok tom oštećenju. Jedna kvalitetna analiza uzroka oštećenja klipova je moguća ako su motorni dijelovi atestirani na trajnost.

Kada klip dođe u dodir sa radnom površinom cilindra, u lakšem slučaju nastaje trenje klipa, a u težem slučaju zaribavanje klipa. U oba slučaja uzrok je jedan, tj. na mjestu dodirivanja nije bilo zaštitnog filma od ulja. To se dešava zbog nedostatka ulja ili je zaštitni film opran motornim gorivom. Visoka temperatura ulja smanjuje njegovu moć podmazivanja.

U početku se trenje javlja u bezazlenom obliku najčešće na vrhu klipa, a prouzrokovano je jakim opterećenjem nakon hladnog startovanja, zbog dužeg rada pod saugom i predoziranja motornog goriva. Pored toga, uzrok trenja može da bude i pregrijavanje radne površine cilindra (npr. nedostatak vode za hlađenje, uprljana rebra za hlađenje, nastajanje kamenca). Ukoliko nepovoljni odnosi dugo traju često može doći do zaribavanja klipa.



Slika 1 - Oštećenje klipa uslijed trenja

Osim prethodno navedenih uzroka do zaribavanja klipa može doći i uslijed:

- topotnog udara ili zbog povećanog prečnika klipa,
- nedostatka ulja (četvorotaktni motor: nizak nivo ulja; dvotaktni motor: nije podešena propisana mješavina motorno ulje - gorivo),
- uskih utora u klipu (tragovi zaribavanja često oko čitavog obima klipa),
- nedihovanja kompresione karike,
- oštrog skidanja ulja,
- izbušenog (obrađenog) cilindra u napregnutom stanju,
- slabo podešenog karburatora (nedostatak unutrašnje rashladne tečnosti, isparava se motorno gorivo, klip se grije i tako se isteže).
- pogrešno podešena tačka paljenja kod motora (prekasno ili prerano paljenje),
- kod dizel motora pogrešno vrijeme ubrizgavanja (pregrijavanje dna klipa),
- otežano okretanje klipne osovine (bolcne), utori od zaribavanja na mjestu pritiska na vratu klipa,
- nedovoljno gibljiva klipnjača prouzrokuje ukočenost u ukošeno pokretanje, zbog čega postoji opasnost od zaribavanja,
- zbog prejako stegnutog ili nepravilno podešenog gumenog prstena za dihtovanje, smanjena je pokretljivost u donjem dijelu cilindra.

ZARIBAVANJE USLJED KOROZIJE

Oštećenja klipa prouzrokovana korozijom javljaju se na motorima koja se prvenstveno kratko koriste, tako da se rijetko postiže radna temperatura motora. Takođe, motori koji dugo vremena nisu u upotrebi, a nisu zaštićeni adekvatnim sredstvima od korozije imaju iste simptome. Zaribavanje klipa može biti prouzrokovano elektrolitičkim dejstvom sumporne ili sumporaste kiseline (kontaktna korozija) koja dospijeva iz produkata sagorjevanja na tijelo klipa ili u ulje.

PREVLAKE ZA POVRŠINSKU ZAŠTITU KLIPA

Ponašanje neke legure prema habanju i trenju u mnogome zavisi od njenog sparivanja sa drugim materijalima. To je naročito izraženo kod sparivanja unutrašnje površine cilindra i klipa. Pravilnim izborom klipa kao i njegovo hemijsko i termičko ponašanje u cilindru treba da obezbjedi jedan hidrodinamički podmazni film što nije uvijek slučaj. To je posebno važno kod startovanja motora (pokretanja) kada se trenje uvijek javlja zbog metalnog kontakta između materijala od koga je izrađen klip i materijala od koga je napravljen cilindar.

Ponašanje klipova od Al-Si legura ne mora uvijek biti nepovoljno, međutim, u većini slučajeva ima smisla, da se površina klipa presvuče slojem koji djeluje povoljno na trenje. Dakle, svrha nanošenja određenog sloja na površini klipa je da se smanji negativno dejstvo kod starta motora, odnosno da se smanji habanje. Ovi glatki slojevi koji se nanose na površinu klipa treba da imaju mali afinitet prema materijalu od koga je izrađen cilindar, dobru adheziju na osnovnom materijalu, da su duktilni i da imaju dovoljno visoku tačkutopljenja.

Eksperimentalnim ispitivanjima je dokazano da su klipovi koji su bili presvučeni prevlakom kalaja bili u prednosti u odnosu na nezaštićene klipove. Tako da je na klipovima sa kalajnom prevlakom debljine 12 μm došlo do skidanja samo 2 μm prevlake nakon 300.000 kilometara simuliranog rada. Prednosti zaštićenog klipa su smanjene buke motora, povećana efikasnost, smanjenje emisija i poboljšano podmazivanje za hladni start motora.

KALAIŠANJE KLIPOVA

Jedan kvalitetan klizni sloj dobije se nanošenjem čistog kalaja na površinu klipa takozvanim kalajisanjem, a to je hemijski postupak kalajisanja aluminijskih dijelova izmjenom nanelektrisanja ili cementacija. Postiže se debljina kalajnog sloja oko 3 μm koji pokazuje zadovoljavajuće rezultate kod pokretanja klipa u cilindru.

Za kalajisanje klipova primjenjen je sljedeći tehnički postupak:

1. Odmašćivanje u organskom rastvaraču (pare perhloretilena).
2. Hemijsko odmašćivanje u deterdžentu podešenom za Al i njegove legure ($\text{pH}=9$, $t=50^\circ\text{C}$).
3. Ispiranje u protočnoj vodi.
4. Bajcovanje (nagrivanje) kiselo.

(Sastav: 550 ml konc. HNO_3 , 200 ml konc. H_2SO_4 , 140 g NaF ili HF i ostatak do jedne litre voda. Radni uslovi: $18-25^\circ\text{C}$ temperatura rastvora, 5-8 sekundi vrijeme nagrizanja. Nakon nagrizanja površina klipa ne smije biti tamna).

5. Nanošenje kalajne prevlake.



Slika 2 - Izgled kalajisanog (na slici lijevo) i nezaštićenog klipa

Ispitivan je kvalitet kalajne prevlake iz različitih rastvora:

- Natrijum stanatni rastvor,
(Sastav elektrolita: 30-50 g/L Na_2SnO_3 , 12-15 g/L NaOH , radni uslovi: $70-80^\circ\text{C}$ temperatura rastvora, 3-5 minuta vrijeme kalajisanja).
- Kalijum stanatni rastvor,
(Sastav elektrolita: 105-420 g/L K_2SnO_3 , 40-160 g/L KOH , radni uslovi: $65-88^\circ\text{C}$ temperatura rastvora, 3-5 minuta vrijeme kalajisanja).
- Fluorboratni kalajni rasvor,
(Sastav elektrolita: 15 g/L $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$, 20-40 g/L HBF_4 , 10-30 g/L H_3BO_3 , 1 ml/L osnovni dodatak Culmo, 1 ml/L dodatak za sjaj Culmo, radni uslovi: $18-25^\circ\text{C}$ temperatura rastvora, 3-5 minuta vrijeme kalajisanja).

30 litara fluorboratnog kalajnog rastvora može da obradi 15000 dm^2 aluminijskih klipova. Poslije toga prevlaka kalaja postaje praškasta i rastvor se mijenja.

6. Ispiranje u protočnoj vodi.
7. Ispiranje u toploj destilovanoj vodi (mijenja se svaki dan).



Slika 3 - Izgled zaštićenog (na slici lijevo) i nezaštićenog klipa nakon eksploracije

ZAKLJUČCI

Zaštitne prevlake na klipovima ubrzavaju uhodavanje novog klipa u cilindru i sprječavaju njihovo zaribavanje pri opterećenju.

Prevlake za zaštitu klipova moraju dobro prijnjati na osnovni materijal, moraju imati dobre osobine protiv trenja, sposobnost plastičnog deformisanja, otpornost prema habanju, sposobnost samopodmazivanja, nerastvorljivost u gorivu i mazivu i ne smiju korozivno djelovati na klip, karike i cilindre.

Od metalnih prevlaka za zaštitu klipova najbolje rezultate imaju prevlake kalaja i olova.

Debljina zaštitne prevlake na površini klipa treba da iznosi 3-5 µm.

Najbolji kvalitet kalajne prevlake na površini klipa dobijen je iz fluorboratnog kalajnog rastvora.

Materijal za prevlaku obezbeđuje uštedu od 60 do 80% u usporedbi s konvencionalnom metodom "sprej" premaza.

Za obradu klipa zaštitnom prevlakom nije potreban sistem za prečišćavanja vazduha. Produktivnost se povećava i zbog samo 5 minuta potrebog vremena nanošenja prevlake.

Sistem površinske zaštite klipova može se lako integrisati u potpuno automatizovanu proizvodnu liniju za proizvodnju klipova.

LITERATURA

- [1] Technisches Handbuch, Karl Schmidt GMBH, Neckarsulm, Wurtt, 1967.
- [2] S.Đorđević, M.Maksimović, K.Popov, M.Pavlović, Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, 1998.
- [3] S. Zečević, S. Gojković: Elektrohemisko inženjertvo, Beograd, 2001.
- [4] N. Perez: Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [5] V. S. Bagotsky: Fundamentals of Electrochemistry, Part I and II, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [6] ASM HandBook, Vol. 5, Surface Engineering, ASM International, USA, 1994.

ABSTRACT

CHEMICAL DEPOSITION OF TIN COATINGS ON ALUMINUM AND ITS ALLOYS

Pistons for chainsaws, mopeds, motor-cultivators, etc. are made of aluminum alloys and protected with a coating of tin. Since the electrochemical potential of tin more noble than aluminum, is applied by electroless plating. In this way, on a prepared surface can be obtained from thick layers up to 0.003 mm. This coating, in spite of its small thickness has excellent sliding and protective properties. Tin coating on the surface of the piston helps to speed up running a new piston in the cylinder and prevents the seizure of the overload. In particular, the beneficial effect of tin coating in starting the engine, when the pistons are working in conditions of dry and semi-dry friction.

We have developed boron-fluoride bath for electroless tin plating parts of aluminum and its alloys with a reducing agent. Potential of reducing agent is more negative potentials than aluminum, but the difference is not too great. In the plating bath we add additive for the glow that greatly improves the appearance of the coating.

Key words: coating of tin, aluminum, tinning, piston

Professional paper

Received for Publication: 20. 12. 2012.

Accepted for Publication: 17. 03. 2013.