Dodatočné úpravy anodicky oxidovaného hliníka

M. Zemanová, P. Krivdová, J. Híveš
STU v Bratislave, FCHPT, ÚACHTM, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

Úvod

Anodická oxidácia (elox) patrí k povrchovým úpravam hliníka a jeho zliatin. Priaznivo ovplyvňuje dôležité vlastnosti (tvrdosť, koróznu odolnosť alebo elektroizolačnú schopnosť) pre ďalšie aplikácie. K dodatočným úpravám anodicky oxidovaného hliníka patrí aj vyfarbovanie pórovitej vrstvy oxidu hlinitého pripraveného anodickou oxidáciou. Vyfarbovanie anodicky oxidovaného hliníka elektrochemicky sa realizuje najmä použitím striedavého prúdu (AC). V súčasnosti je zaujímavou alternatívou vyfarbovania anodicky oxidovaného hliníka elektrochemicky použitie impulzového prúdu (PC).

Pokovovanie impulzovým prúdom (PC) a impulzovým reverzným prúdom (PRC) je technika, pri ktorej sa štandardný stacionárny jednosmerný prúd nahradí modulovanou (nestacionárnou) formou. Najväčšími výhodami tohto pokovovania je rovnomerné vylučovanie povlaku bez použitia aditív založených na organickej báze (napr. leskutvorné prísady). Pri impulzovom pokovovaní majú rozhodujúcu úlohu hodnoty prúdov jednotlivých impulzov a ich cykly. Na rozdiel od vylučovania jednosmerným prúdom, pri ktorom sa používa neprerušovaný vstup energie, systémy impulzového pokovovania poskytujú možnosti modulácie prúdu, čím možno dosiahnuť rozličné výsledky. Napríklad vylučovaním zlata, striebra a medi impulzovou technikou sa dosiahne jemnejšia štruktúra zrna, vyššia hustota a menší elektrický odpor. Pri chrómovaní sa získajú tvrdšie, oteruvzdornejšie povrchy a pri niklovaní možno impulzovou technikou znížiť prídavky organických zlúčenín, čím sa dajú dosiahnuť lesklejšie povlaky väčšej hrúbky a možno redukovať čas pokovovania. Okrem toho, čas vylučovania sa dá skrátiť až o 50 %. Tieto charakteristiky sú významné a umožňujú široké využitie impulzovej techniky v mnohých priemyselných odvetviach, najmä v elektronických aplikáciách [1]. Na charakteristiku postupnosti unipolárnych impulzov prúdu sú potrebné tri parametre. A to hodnota katódového prúdu Ic, dĺžka katódového impulzu τ_c (aktívna časť impulzu s polarizáciou) a interval medzi jednotlivými impulzmi, τ_r (neaktívna časť impulzu bez polarizácie).

V praxi najviac priemyselných procesov je zameraných na vyprodukovanie bronzových až čiernych povlakov a používa elektrolyty na báze solí Ni, Sn, Co alebo zmesí týchto solí. Zlaté povlaky boli príležitostne produkované v elektrolytoch na báze Se a Ag. Problémom pri vyfarbovaní môže byt prudké vylučovanie plynného vodíka, ktorý sa vyvíja pri tvorbe filmu ako výsledok krátkej periódy, kde hliník je katódou, a môže kompletne oddeliť anodický povlak od kovu. Vylučovaním vodíka pri elektrolytickom vyfarbovaní tiež dochádza k tvorbe jamiek, ktoré vytvárajú zrnitý povrch povlaku [2]. Informácie o tom, čo sa vlastne deje pri použití striedavého prúdu poskytol Doughty a jeho spolupracovníci, ktorí tvrdia, že usadzovanie kovu nastáva v katódovom polcykle po tvorbe trhlín v bariérovej vrstve oxidu, a vznikajúci film teda rastie v anódovom polcykle [3]. Títo pracovníci používali pri vyfarbovaní silno kyslý Ag - elektrolyt a kyselinu šťaveľovú pri anodickej oxidácii. Práve tieto pracovné podmienky môžu byť príčinou lokálneho poškodzovania bariérovej vrstvy počas katódového polcyklu, a preto je v anódovom polcykle potrebný istý stupeň opravy. Kov je uložený na dne anodického filmu, zvyčajne vo výške (3-5) μm v blízkosti fázového rozhrania Al/Al_2O_3. Elektrolyticky vyfarbený film má každý individuálny pór na dne vyplnený kovovými čiastočkami. Kým tieto čiastočky majú značnú výšku, ich priemer je extrémne malý (15 nm - 18 nm), a preto skôr ako absorpciou svetla produkujú farbu rozptylom svetla [2].

Rozporuplná environmentálna politika Európskej únie vytvára silný tlak na používanie obnoviteľných zdrojov energie. Využívanie slnečnej energie sa realizuje prostredníctvom fotovoltaiky a zachytávania slnečnej energie v kolektoroch. Z chemického hľadiska je zaujímavý absorbér kolektora. Povrch absorbéra t.j. anodicky oxidovaného hliníka sa upravuje tak, aby bol jeho výkon čo najvyšší. V jednoduchších a lacnejších kolektoroch sa používajú rôzne nátery. Vyššiu úroveň predstavujú tzv. selektívne konverzné vrstvy (SKV), kde je dôležitá pre dobrú funkciu solárneho systému vysoká miera absorptivity a nízka tepelná emisivita absorbéra. SKV sa získavajú anodickou oxidáciou hliníka a následným elektrolytickým vyfarbením striedavým alebo impulzovým prúdom. Hlavnou prednosťou slnečných systémov je praktická nevyčerpateľnosť a ekologická čistota slnečnej energie. Tieto výhody dávajú možnosť efektívnej decentralizovanej výroby energie s využitím materiálov, ktoré sú plne recyklovateľné. Väčšina štandardných kolektorov je rátaná na exploatáciu dlhšiu ako 20 rokov u niektorých kolektorov to môže byť aj podstatne viac. Medzinárodná Energetická Agentúra (the International Energy Agency – IEA) vyvinula program zrýchlenej skúšky životnosti pre komerčné solárne absorbéry. Účelom je testovanie solárnej absorptivity a tepelnej emisivity, ktoré by mali korešpondovať so stratami v slnečnej charakteristike systému, čo znamená že by sa nemali zmeniť do miery 5% strát. Testovací program zahŕňa tri oblasti skúmania, ktoré boli zistené ako závažné pre životnosť absorbérov: vysoká teplota, vysoká vlhkosť a kondenzácia, a SO_2 expozícia pri vysokej vlhkosti [4].

Cieľom tejto práce bolo porovnať tvorbu SKV za použitia vyfarbovania anodicky oxidovaného hliníka striedavým a impulzovým prúdam a následne preskúmať odolnosť takto pripravených materiálov oproti vysokej vlhkosti.

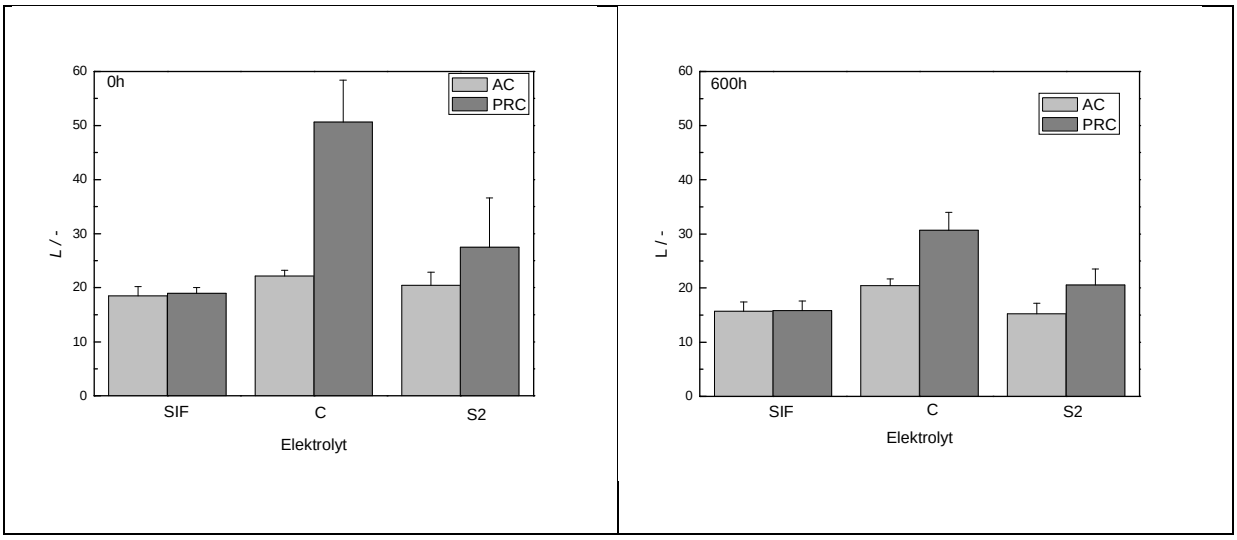
Experiment

Vzorky sa pripravili z hliníkového materiálu nastrihaním na rozmery (7x3x0,1) cm. Po predúprave odmastením, morením a vyjasňovaním sa vzorky anodicky oxidovali. Časy jednotlivých typov predúprav boli 3 min pri teplote 70°C, nasledoval 3 min oplach medzi jednotlivými operáciami. Anodická oxidácia sa uskutočnila v roztoku kyseliny sírovej koncentrácie 180 $g.dm^{-3}$ počas 40 minút za prúdovej hustoty 1,5 $A.dm^{-2}$. V priemere hrúbka anodicky oxidovaného povlaku dosiahla 18 μm. Vzniknutá vrstva pórovitého oxidu hlinitého sa vyfarbovala harmonickým striedavým prúdom s frekvenciou 50 Hz za napätia 12 V. Vyfarbovanie impulzovým reverzným prúdom sa uskutočnilo s frekvenciou 30 Hz resp. 50 Hz, pričom plocha katódového a anódového cyklu zostala konštantná, t.j. množstvo celkového prejdeného náboja sa rovnalo nule. Použili sa elektrolyty na báze niklu (základný niklový s označením S2 a elektrolyty s komplexotvornými činidlami s označením SIF a C). Čas vyfarbovania bol pre všetky testované podmienky konštantný - 7 minút. Urýchlená skúška oproti vlhkosti sa uskutočňovala v kondenzačnej komore ZKO1 Kovofiniš (ČR). Pred a po urýchlenej skúške sa zmerali parametre farebnosti *L*a*b* spektrokolorimetrom Techkon (Germany). Na stanovenie Ni sa použila GDEOS (Glow Discharge Spectroscopy) analýza prístrojom LECCO 2000 (USA). Kvalita povlakov sa analyzovala impedančnou spektroskopiou s použitím prístroja AUTOLAB Instruments (Holandsko) model PGSTAT 30 v klasickom trojelektródovom systéme. Pracovnou elektrodou bola analyzovaná vzorka, referenčnou strieborná elektróda a protielektródou bola grafitová elektróda. Použitým vodivým elektrolytom bol 0,01M roztok NaCl.

Výsledky a merania

Anodicky oxidované vzorky sa vyfarbili impulzovým a striedavým prúdom v elektrolyte bez komplexotvorného činidla - elektrolyt S2 a v elektrolytoch s komplexotvorným činidlom – citrátový(C) a SIF elektrolyt. Podmienky vyfarbovania (prúd, frekvencia, čas) sa zvolili podľa predtým realizovanej práce také, pri ktorých boli výsledky vyfarbenia (kvalita a intenzita) pre daný elektrolyt najlepšie [5]. Kvalita vyfarbenia sa určovala kolorimetricky. Namerané kolorimetrické údaje (Obr.1) sa porovnávali pre vzorky vyfarbené AC a PRC. Intenzita sfarbenia sa porovnávala na základe parametra *L**, ktorý reprezentuje svetlosť farby v zmysle farebného vnemu (podľa STN 01 1718 sa nazýva *mernou svetlosťou*). Ideálna čierna má hodnotu parametra *L** rovnú nule. Výsledky posúdenia kvality vyfarbovania striedavým a impulzovým prúdom svedčia o porovnateľných hodnotách parametra *L** . Elektrolyt C obsahujúci komplexotvorné činidlo kyselinu citrónovú neposkytuje kvalitné vyfarbenie. Najvyššia intenzita sfarbenia z hľadiska parametra *L** sa dosiahla pri SIF elektrolyte (s komplexotvorným činidlom) s použitím striedavého (AC) a impulzového prúdu (PRC).

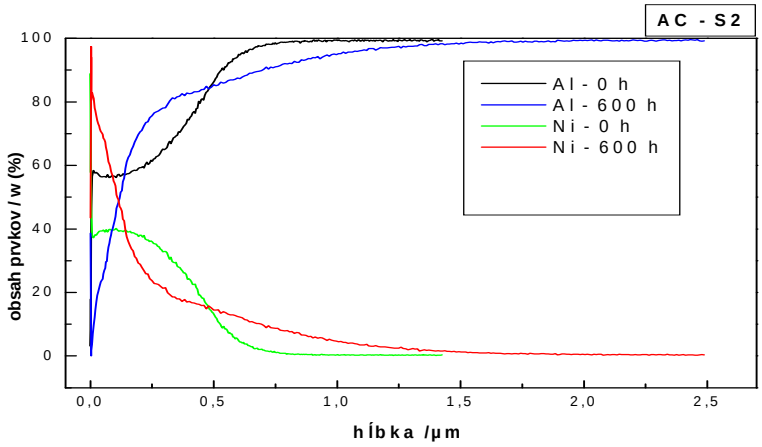
Následne sa testovali vyfarbené vzorky voči vlhkosti a to tak, že vzorky sa exponovali v rôznych časových intervaloch v kondenzačnej komore. Doba expozície vzoriek v kondenzačnej komore bola 80 h, 150 h, 300 h a 600 h. Porovnávali sa vlastnosti povlakov vzoriek pred a po expozícii v kondenzačnej komore jednak vizuálne a následne ďalšími metódami. Po expozícii 600 hodín v kondenzačnej komore sa hodnoty parametra *L** (svetlosť) znížili pre všetky skúmané vzorky. Aj vizuálne sa zaznamenala zmena farebnosti povlaku, pričom došlo k jeho zmatneniu. Kvalitný povlak aj po 600 h expozícii sa získal pri SIF elektrolyte s použitím impulzového prúdu (PRC) a striedavého prúdu.



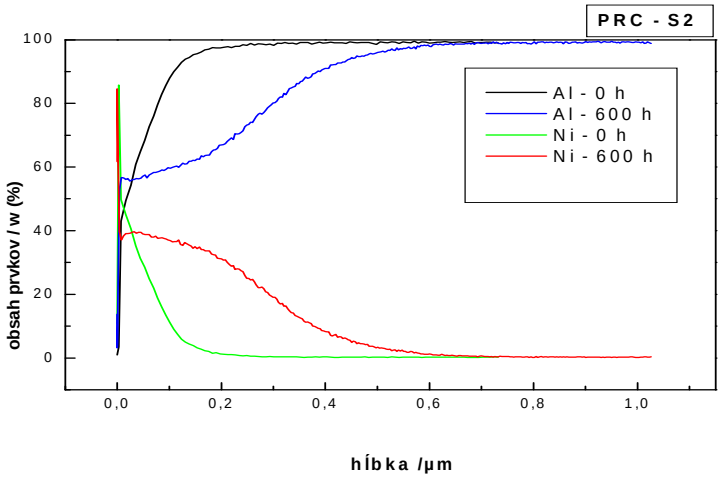
Obr. 1 Závislosť svetlosti *L** pigmentovaného povlaku od druhu elektrolytu

GDOES analýza je hĺbková analýza prvkov v povrchovej a podpovrchovej vrstve. Táto analýza ukázala, že pigmentované anodické povlaky hliníka obsahujú hliník, nikel a kyslík. Na charakterizáciu chemického zloženia povrchovej a podpovrchovej vrstvy t.j. na stanovenie Ni sa použili vzorky vyfarbené impulzovým aj striedavým

prúdom elektrolytmi SIF, S2 a citrátovým. Vzorky sa následne sťahovali v kyseline chróm-fosforečnej 10 min. Skúmali sa vyfarbené a exponované vzorky, ktorých doba expozície v komore bola 600 hodín a časový interval sťahovania bol 50 až 70 minút. Všetky vzorky sa zostrihali na rozmery 0,015×0,015 m. Pri vyhodnotení výsledkov GDOES analýzy sa zameralo na tvar hĺbkových profilov vzoriek (Obr. 2 a 3). Zo získaných záznamov sa dá uzavrieť, že Ni sa nachádza na povrchu hliníkového substrátu pre všetky skúmané vzorky. Vplyv času expozície a rovnako typ elektrolytu a prúdu nevplývajú na hĺbkový profil analyzovaných povlakov.

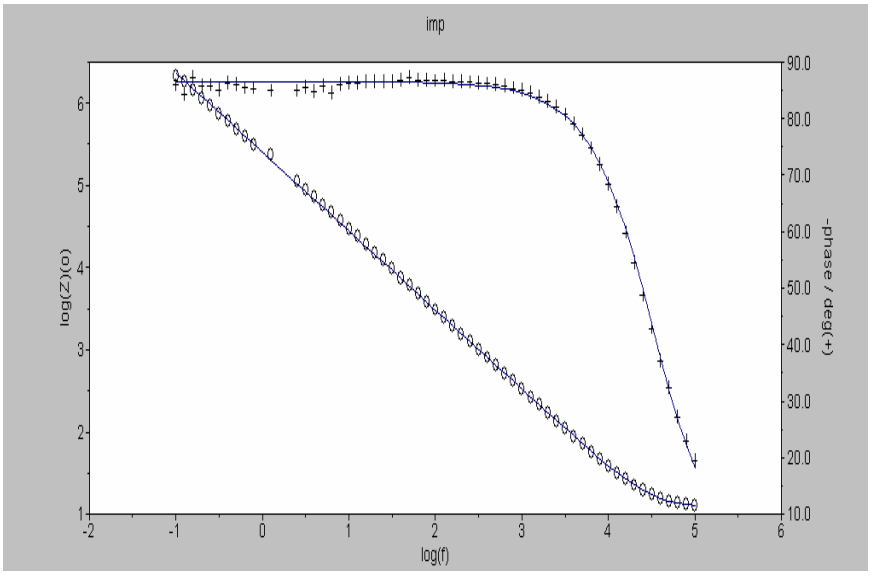


Obr. 2 GDOES záznam vzoriek vyfarbených elektrolytom S2 striedavým prúdom pred a po 600h expozícii v kondenzačnej komore



Obr. 3 GDOES záznam vzoriek vyfarbených elektrolytom S2 striedavým prúdom pred a po 600h expozícii v kondenzačnej komore

Impedančná spektroskopia je vysokoúčinná metóda na analýzu kvality povlaku. Interpretácia nameraných dát sa realizuje prostredníctvom ekvivalentných elektrických obvodov (EC), pričom namerané a nafitované dáta by sa mali prekrývať (Obr. 4). Anodicky oxidovanému hliníku pozostávajúcemu z bariérovej a pórovitej vrstvy sa prisúdil paralelný elektrický obvod. Bariérovej vrstve zodpovedá kapacitancia C_b, pórovitému filmu C_p a roztoku v póroch rezistancia R_p. Z nameraných dát a následnej interpretácie sa dá uzavrieť, že analýza povlaku EC zodpovedá základnej schéme, avšak neidealita vrstvy sa premieta do prvku *Q*, ktorý je náhradou kapacitancie *C*. Aj tieto výsledky potvrdzujú porovnateľnú kvalitu vyfarbovania impulzovým a striedavým prúdom (okrem vyfarbovania v elektrolyte C). Vplyv 600 h expozície analyzovaných povlakov v kondenzačnej komore sa prejavil jednak vo zvýšených hodnotách *R* pre nasimulované EC a zároveň aj zavedením prvku *n* do EC, ktorý znamená zdrsnenie povrchu.



Obr. 4 Záznam impedančných dát vzorky vyfarbenej elektrolytom C striedavým prúdom

Na základe získaných výsledkov a následne realizovaných analýz možno skonštatovať, že kvalita povlakov vyfarbených striedavým a impulzovým prúdom je porovnateľná.

Táto práca sa realizovala vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0985/12.

Referencie

[1] CHOVANCOVÁ M., GÁLIKOVÁ Z., Koroze a ochrana materiálov, str.81- 84 , 2004
[2] BRACE A. W. SHEABY P. G., The Technology of Anodizing Aluminium, 2nd Edition, Technicopy Ltd., U. K., 1979
[3] DOUGHTY A. S., THOMPSON G. E., RICHARDSON J. A., WOOD G. C., Trans. Inst. Met. Finishing, vol. 53, p. 33-39, 1975
[4] WÄCKELGÄRD E., J. Phys.: Condens. Matter, vol. 8, p. 5125 – 5138,1996
[5] GÁL M., Diplomová práca, FCHPT STU, Bratislava , 2007