Moderní technologie pokovení hliníku a jeho slitin přípravky firmy MacDermid CZ

Ing. Ladislav Obr, CSc
MacDermid CZ, s.r.o.
Zvole

1. Úvod

Hliník je v zemské kůře nejhojněji zastoupeným „kovovým" prvkem, přesto jeho průmyslová výroba započala teprve až koncem roku 1859. Že se jednalo v té době o kov značně drahý, dosvědčuje i fakt, že např. na Světové výstavě v Paříži v roce 1855, byl použit kus hliníku jako šperk pro výzdobu královské koruny. V přírodě se nachází přibližně v 250 různých minerálech. K těm nejvýznamnějším patří korund (Al_2O_3), diaspor, boehmit ($Al_2O_3.H_2O$), spinel (Al_2O_3. MgO), gibbsit ($Al_2O_3.3\ H_2O$) nebo silamanit (Al_2O_3. SiO_2).

2. Historie hliníku

Pro výrobu hliníku je z ekonomického hlediska nejvýhodnější rudou bauxit. Podle její kvality lze vyrobit 1 tunu hliníku přibližně ze 4 – 6 t bauxitu. Není to specifický minerál, nýbrž směs hydratovaných sloučenin hliníku, železa a nečistot ve formě jílů, písku a silikátových usazenin.

Samotný hliník a jeho slitiny nás obklopují ze všech stran na každém kroku. Největší spotřebu vykazují :

- Doprava (letecká, lodní, železniční, automobilová) 58%
- Stavebnictví 18%
- Strojírenství 11%
- Elektrotechnický průmysl 7%
- Potravinářský průmysl 5%
- Ostatní 1%

Rozšířenost hliníku způsobuje, že se prostřednictvím vody a půdy, kde je obsažen, dostává do rostlin a následně do celého potravinového řetězce. Samotné lidské tělo obsahuje 35 – 50 mg hliníku. Případný přebytek se vylučuje pomocí ledvin. Některé lékařské studie se pokoušely hledat vztah mezi přítomností hliníku ve vodě a Alzheimerovou chorobou. To vytvořilo odpor k hliníkovým příborům a hliníkovému nádobí. Moderním lékařským výzkumem z posledních let bylo prokázáno, že hliník se nepodílí na této nemoci.

Hliník, mimo malé hustoty a dobré elektrické a tepelné vodivosti, má i velmi dobrou korozní odolnost především v atmosférických podmínkách. Tato korozní odolnost má však řadu omezení a při jejich překročení probíhá jeho výrazná korozní degradace.

Hliník patří mezi neušlechtilé kovy a rovnovážný potenciál jeho reakce $Al \rightarrow Al^{3+} + 3\ e^-$ činí -1663 mV. To způsobuje, že ponorem do elektrolytu dochází k anodovému rozpouštění hliníku za tvorby třívalentního kationtu.

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^- \quad (1)$$

Souběžně vzniká jednovalentní kationt, který ihned reaguje s vodou

$$Al \rightarrow Al^{+} + e^- \quad (2)$$

$$Al^{+} + 2\,H_2O \rightarrow Al^{3+} + H_2 + 2\,OH^- \quad (3)$$

Příčinou těchto dějů jsou samovolně probíhající pochody mezi materiálem a daným prostředím. Souběžně se na povrchu hliníku, v pasívní oblasti, tvoří vrstvička oxidu hlinitého, která pasivuje jeho povrch.

$$2\,Al + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \quad (4)$$

Výsledná tloušťka vrstvy (0,005 – 0,5 μ) závisí na podmínkách prostředí, což jsou např. pH, teplota, vlhkost a doba působení. Vznikem této pasivní vrstvičky se mění hodnota elektrodového potenciálu kovu na kladnější, posun je možný až o 1 000 mV a v řadě oxidačních prostředích může trvale dosáhnout pozitivních hodnot.

Životnost takto vytvořených ochranných vrstviček přirozenou cestou je však velice nízká a velmi často dochází k jejich poškození, a tím ke ztrátě ochranných vlastností. Vytvoření dostatečně tlusté, mechanicky a korozně odolné vrstvy vedlo ke vzniku technologie eloxování, tj. anodické oxidace. Zákonitě pak následovaly technologie chemického a elektrochemického pokovu.

3. Stávající technologie

Základem všech těchto technologií je velmi kvalitní chemická předúprava, která se sestává z:

- Odmaštění
- Moření
- Aktivace

Prvním velmi důležitým krokem je co nejdokonalejší očištění povrchu materiálu. Znamená to nejen odstranění mastnot, vosků a olejů, ale také všech ulpělých nečistot, např. z mechanického opracování. Jsou to třísky, hobliny nebo piliny, které jsou jak na povrchu, tak hlavně v dutinách nebo otvorech, či závitech. V klasických technologiích se používají různé organické přípravky nebo vodné alkalické čističe s obsahem speciálních tenzidů. Omezujícím faktorem anorganických čistících přípravků je jejich alkalita neboť v silných alkalických roztocích dochází k rozpouštění hliníku a tím k narušení povrchu. Následuje mořící operace, která se ve velké části provozů provádí v 10 až 15% roztoku louhu sodného s přídavky např. chloridu nebo fluoridu sodného, glukonátů za zvýšené teploty. Výsledkem moření je zisk matově bílého, saténového nebo pololesklého povrchu. Pokud materiál obsahuje mimo hliníku další legury, je výsledný povrch po moření šedivý až tmavě šedý. Po moření je důležité provést aktivaci, jejíž účelem je neutralizace zbytků po moření ulpělých na povrchu, odstranění nerozpustných slitinových zbytků po předchozích operacích a aktivace povrchu pro následnou povrchovou úpravu. Pro tuto operaci je ve velké míře používána 10 – 15% kyselina dusičná.

4. Komplexní technologie Bondal

Stále narůstající potřeba a značná poptávka po nových povrchových úpravách hliníku a jeho slitin, mimo stávající anodickou oxidaci, jako je např. mědění, niklování (chemické i galvanické), cínování, chromování (dekorativní i funkční) a pokovení drahými kovy, řešila firma MacDermid CZ v předloňském roce, zavedením komplexní technologie **Bondal**. Proces je velmi stabilní a jednoduchý na provozní řízení. Díky svým vlastnostem se po zavedení v ČR a SR se stal vhodným a oblíbeným procesem pro předúpravu hliníku a jeho slitin před galvanickým a chemickým pokovením. Kompletní technologie předúpravy a zinkátování zahrnuje odmaštění, moření, aktivaci, zinkátování a chemické předniklování. S úspěchem jsou operace předúpravy, bez použití zinkátu a chemického předniklu, aplikovány také v technologii eloxování.

Velmi zásadní a důležitou součástí technologie je kvalitní, kapalný, alkalický, vysoce koncentrovaný, čistící a odmašťovací přípravek, **ND 7 Supreme**, nenapadající hliník a jeho slitiny. Je univerzální a vhodný k odmaštění celé škály materiálů, oceli, nerezové oceli, litiny, chromu, kadmia, niklu, olova mědi a jejím slitinám. Nenapadá gumu, PVC, PP, PE a sklo. Jeho použití je ve formě vodného roztoku, nejčastěji v koncentraci 5 – 10% v/v. Podle stupně znečistění ho lze použít při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, nejčastěji v rozmezí 55 – 65 °C. Účinnost čistění je možné zvýšit mícháním nebo ultrazvukem. Lze čistit ponorem i postřikem. Dobře odmašťuje a čistí slepé otvory a závity, kam lehce a rychle proniká. Výborná oplachovatelnost a smývatelnost umožňuje vyplavení přípravku z těžko dostupných míst. Tato vlastnost umožňuje nahrazení odmašťování v parách za pomoci organických uhlovodíků. Koncentraci pracovního roztoku lze jednoduše stanovit klasickou acidimetrickou titrací. Mnohem jednodušší a rychlejší je stanovení koncentrace přímo v provoze pomocí ručního refraktometru měřením indexu lomu. Výhodnost použití podtrhuje i ekonomický provoz. Pro zvýšení čistícího efektu se doporučuje do lázně přidat tenzidový přípravek **Metex Elite 561** v koncentraci 1 – 10 ml/l.

Důležitou součástí technologie je moření základního materiálu. Pro tuto operaci je používán alkalicky reagující koncentrovaný produkt, **Bondal Reinieger K**, který slouží k přípravě mořícího roztoku. Jeho aplikace je ve formě vodného roztoku, nejčastěji v koncentraci 5 – 7% w/w. Jeho použití je nejvýhodnější při pracovní teplotě 55 – 70 °C. Doporučená exposice je 30 – 90 vteřin. Velkou předností přípravku je rozpouštění nečistot z legujících prvků, které převádí na formu rozpustných sloučenin do vodního filmu na povrchu mořeného dílu, s následnou velmi dobrou oplachovatelností. Jeho koncentraci lze stanovit jednoduchou acidimetrickou titrací.

Pro nutné vyjasnění je doporučován kyselý vyjasňovací a aktivační přípravek, **Acidal**, který slouží jednak k aktivaci mědi a slitin mědi a také k aktivaci hliníku a jeho slitin obzvláště obsahujících jako leguru měď, před následnou galvanizací. Přípravek neobsahuje dusičnany a sloučeniny chromu a jiné životnímu prostředí škodlivé složky. Neobsahuje také halogenované organické sloučeniny (AOX). Připravuje se ve formě vodného roztoku o koncentraci 5 – 15% w/w za přídavku kyseliny sírové. Jeho aplikace je při teplotě místnosti a teplota pracovního roztoku by neměla překročit 30 °C. Nad touto teplotou dochází ke snížení účinnosti a životnosti přípravku. Také narůstající pH snižuje účinnost pracovního roztoku a je proto žádoucí pH sledovat a případně upravovat pomocí kyseliny sírové. Koncentraci účinné

složky lze jednoduše stanovit jodometrickou titrací. Doporučená exposice je 6 – 60 vteřin. V případě, že aktivovaný materiál obsahuje nižší procento křemíku (≤ 5% Si), doporučuje se do pracovního roztoku doplnit 2 – 5 g/l fluoridu amonného. Přípravek **Bondal Klärlösung** patří do stejné kategorie jako Acidal. Jeho použití je stejné, ovšem jen s tím rozdílem, že je vhodný pro slitiny hliníku obsahující vyšší procento křemíku (≥ 8 – 10%). Opět se připravuje ve formě vodného roztoku o koncentraci 5% v/v a jeho použití je za stejných pracovních podmínek. Obsahuje fluoridy, kyselinu chrorovodíkovou a fosforečnou. Je šetrný k životnímu prostředí a neobsahuje dusičnany a dusitany.

Součástí komplexní technologie Bondal je zinkátovací proces, **Bondal CFG**. Je to proces bezkyanidového zinkátování, vhodný pro hliník a jeho slitiny. Proces je vhodný pro slitiny obsahující maximálně 5% Cu, 9% Mg, 1% Mn, 13% Si a 6% Sn. Je velmi jednoduchý, ekonomický a jeho předností je vytvoření dokonale přilnavé a mechanicky odolné zinkátové vrstvy. Tato může být přímo galvanicky pokovena mědí (vylučovaná z kyanidové nebo pyrofosfátové lázně), mosazí, stříbrem, zinkem, kadmiem a niklem, včetně chemické technologie.

Přípravek, **Bondal CFG Initial**, je dodáván ve formě pracovního roztoku, do kterého se při nasazení pouze dodávkuje v množství 3 ml/l složka **Bondal CF Conditioner**. Pracovní roztok je dostatečně stabilní a jeho doplňování by se mělo provádět nejpozdější při ošetření plochy 0,5 m^2/l pracovního roztoku. Doplňování se provádí pomocí složek

- **Bondal CFG Maintenance**. Její koncentrace se stanoví jednoduchou komplexometrickou analýzou.
- **Bondal CF Conditioner**, která se přidává v doporučeném poměru k předešlé složce.
- **Bondal CF Activátor**, opět ji lze jednoduše stanovit acidimetrickou titrací.

Zinkát se vylučuje při teplotě 18 – 30 °C a s dobou exposice 10 – 60 vteřin. Doporučuje se dvoustupňová technologie. Po prvním stupni je vhodné zinkátovou vrstvu sejmout pomocí kyseliny dusičné.

Na vyloučenou zinkátovou vrstvu po druhém stupni zinkátování lze již aplikovat požadovanou funkční nebo dekorativní technologii. Přesto firma MacDermid doporučuje použití lázně pro technologii chemického předniklování **Niklad ELV 831**. Použití této technologie je velmi vhodné při procesech pokovování zinkátové vrstvy z lázní, ve kterých je možnost částečného rozpouštění zinku ze zinkátu do funkční lázně. Jedná se například o chemické niklování, kde funkční elektrolyty pracují při pH v rozmezí 4,5 – 5. Než dojde k vyloučení niklu na zinkátový povlak, dochází k jeho částečnému rozpouštění do niklovací lázně a při dosažení koncentrace zinku v niklovacích lázních v rozmezí 50 – 80 mg/l, není již možné tyto lázně pro pokov hliníku dále používat, neboť dochází k výraznému snížení adheze niklového povlaku na hliníkové díly. Lázeň lze využít jen pro pokov oceli či barevných kovů. Pro niklování hliníku a jeho slitin je třeba připravit novou niklovací lázeň. Tím dochází ke značné ekonomické ztrátě provozu.

Aby se těmto ztrátám předešlo je výhodné zavedení technologie předniklování zinkátového povlaku. Na vytvořenou zinkátovou vrstvu se nechá bezproudově vyloučit velmi tenká, cca 0,1 µ tlustá plně kompaktní, vrstvička niklu, která je vylučována z niklovací lázně při teplotě cca 30 °C po dobu 3 – 5 minut. Nastavené pH této niklovací lázně je cca 9 a při této hodnotě nedochází k rozpouštění zinku ze zinkátového povlaku do předniklovací lázně.

Niklad ELV 831 je dodáván ve formě tří koncentrovaných složek, z nichž dvě slouží k přípravě lázně a dvě pro provozní doplňování. Její provoz je technologicky velmi jednoduchý a s ohledem na nízkou pracovní teplotu ekonomický. Další, hlavní ekonomický přínos je ve zvýšené kvalitě niklovaných hliníkových dílů a výrazné snížení zmetkovitosti pokovovaných dílů.

Technologie chemického předniklování, v řadě aplikací také nazývána **chemický nikl strike,** je výhodné použít i v ostatních chemických a galvanických aplikacích na zinkátový povlak, a zamezit tak jeho rozpouštění zinku do následných pracovních elektrolytů, které mimo jeho znečistění většinou znamená i výrazné snížení kvality následně vylučovaného povlaku.

5. Závěr

Ke všem dodávaným produktům poskytují technici firmy MacDermid CZ, s.r.o. celou řadu dalších bezplatných služeb. Již při výběru technologie je to předprojektový servis, ve kterém jsou potenciální zákazníci seznámeni s požadovanou technologií a nutným vybavením pro bezporuchový provoz. Při vlastní realizaci technologie provedou technici firmy její nasazení, uvedení do provozu a zaškolení obsluhy. V průběhu provozu pak provádí bezplatný provozní servis podle potřeb zákazníka. **„YES WE CAN“, MacDermid CZ, s.r.o., www.macdermid.com**

6. Použitá literatura

1, B. Dvořák, L. Obr, Novinky v technologiích povrchových úprav firmy MacDermid, sborník AG 2014, Jihlava, S 50 – 51, ISBN 978-80-905648-0-0,

2, Firemní podklady firmy MacDermid

3, Š. Michna a kol., Encyklopedie hliníku, Adin, s.r.o., Prešov 2005, ISBN 80-89041-88-4,