Korozní odolnost anodických povlaků na slitinách hliníku – využití organických kyselin a dalších aditiv

V. Záliš, E. Šrámková
Výzkumný a zkušební letecký ústav, a. s.
E-mail: zalis@vzlu.cz, sramkova@vzlu.cz

Abstrakt

Hliník a hliníkové slitiny mají přirozenou tendenci k oxidaci. Tato povrchová vrstva oxidů zajišťuje materiálu jistou chemickou i mechanickou odolnost. Vrstva vzniklá přirozeně v okolní atmosféře je velmi tenká a její ochranná schopnost je nízká. V průmyslové praxi je funkční povlak tvořen v elektrolytu za působení elektrického pole, kdy dochází k řízené oxidaci a vzniku kompaktních vrstev. S ohledem na zdraví a ochranu životního prostředí je žádoucí použití netoxických elektrolytů. V této práci jsou testovány tři lázně založené na směsi kyselin sírové a vinné s příměsí dalších aditiv. U anodických povlaků byla mimo korozní odolnosti sledována tloušťka vrstev. Po korozních testech byl povrch hodnocen pomocí SEM. Kvalita utěsnění byla zkoušena dle ČSN EN ISO 2143 – Kapková zkouška. Tato práce je zaměřena především na korozní odolnost, která byla zjišťována pomocí korozních testů (Machu test, NSS dle ASTM B 117) a elektrochemicky.

Úvod

Anodická oxidace v kyselině chromové je jednou z nejstarších metod k povrchové ochraně hliníku a jeho slitin před korozí.[1] Přestože mají povlaky vytvořené v tomto elektrolytu množství výhod, převládá zde jedna zásadní nevýhoda a problém. Tím je prokazatelná toxicita šestimocného chromu. Je známo nespočet nežádoucích účinků na organismus lidí, zvířat i rostlin. Z tohoto důvodu je použití chemikálií a přípravků s obsahem Cr^{6+} legislativně regulováno. V případě anodické oxidace se konkrétně jedná o oxid chromový. Jeho použití je omezeno evropskou legislativou (REACH) a použití je možné pouze na základě udělených výjimek.

I přes udělené výjimky je třeba hledět do budoucna a myslet na zdraví lidí a ochranu přírody. Z těchto důvodů je na místě najít a odzkoušet odpovídající náhradu. U takového procesu je žádoucí, aby měl výsledný povlak alespoň stejné mechanické a korozní vlastnosti, jako v případě anodizace v chromových lázních.

Jako možná náhrada se nabízí použití směsi kyseliny sírové a vinné. Využitím této směsi kyselin se zabývá množství studií, které se zaměřují na optimalizaci celého procesu (teplota elektrolytu, proudová hustota atd.) v závislosti na použitých slitinách.[2] Přestože tento proces poskytuje povlaky s vysokou korozní odolností, je možné protikorozní ochranu dále vylepšit použitím organických, anorganických či směsných aditiv.[3] [4]

---

[1] EBNESAJJAD, Sina a Cyrus F. EBNESAJJAD. Surface treatment of materials for adhesive bonding. Second edition. Amsterdam: William Andrew, an imprint of Elsevier, 2014. ISBN 978-0-323-26435-8.

[2]Mubarok, M., Wahab, Sutarno, and Wahyudi, S. (2015) Effects of Anodizing Parameters in Tartaric-Sulphuric Acid on Coating Thickness and Corrosion Resistance of Al 2024 T3 Alloy. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **3**, 154-163. doi: 10.4236/jmmce.2015.33018.

[3]Koczera, A. The effects of carboxylic acids in aluminum anodizing. [Online] 2017. https://scholars.unh.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1329&context=honors (accessed March 25, 2020).

[4]Jalal, H.; Saoud, Y.; Karabet, F. Effect of organic additives on AA6066 anodization. Journal of Chemical Technology and Metallurgy [Online] 2019. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2019-2/26_18-44_p447-453.pdf (accessed March 25, 2020).

Přestože je anodická oxidace komplexní proces skládající se z mnoha kroků, tato práce je soustředěna primárně na samotný proces anodizace a nezabývá se do hloubky procesem předúpravy a následného utěsnění. Celý proces je blíže specifikován v experimentální části.

Materiál a metody

Materiál

Pro naše výzkumné účely byl vybrán materiál, který je hojně rozšířený nejen v leteckém průmyslu. Jedná se o slitinu 6061-T6 (Q-panel). K experimentům byly použity ústřižky panelu o rozměrech 75 x 50 x 8 mm s vyvrtaným otvorem pro zavěšení.

Předúprava

Přestože se tato práce zaměřuje hlavně na krok samotné anodizace, všechny dílčí kroky předúpravy jsou pro dosažení kvalitní povrchové úpravy důležité. Nejprve je nutné zbavit se nečistot v podobě různých olejů a tuků z výroby. K tomuto postačí isopropanol, methylethylketon, či jiné vhodné organické rozpouštědlo. Druhý krok odmaštění byl prováděn za tepla v ultrazvukové lázni v roztoku komerčního přípravku (Alficlean). Následovalo alkalické moření v roztoku hydroxidu sodného s komerčním přípravkem (Alfisatin). Po alkalickém moření bylo nutné odstranit z povrchu nerozpustné oxidy. K tomuto účelu byl použit roztok 20% kyseliny dusičné. Tím došlo nejen k neutralizaci alkalických zbytků, ale také k rozpuštění oxidů legujících prvků, které vystupují z materiálu po odmoření části povrchu. Postup předúpravy je shrnut v tabulce 1.

Stupeň předúpravy		Přípravek	Teplota [°C]	Expozice [min]
1	Hrubé odmaštění	Isopropanol	22	3
2	Odmaštění	40-50 g/l Alficlean 1139/2	45-55	10
3	Moření	40-50 g/l NaOH + 25 ml/l Alfisatin 339	55-60	0,5
4	Vyjasnění	20% HNO_3	22	3

Tabulka 1: Předúprava Al slitin

Anodická oxidace

Anodická oxidace probíhala ve třech lázních (L_1, L_2, L_3). Jejich složení je shrnuto v tabulce 2. Proudová hustota se pohybovala od 0,7 A/dm^2 do 1,5 A/dm^2 a přiložené napětí bylo v rozmezí 14 V-21 V. Teplota lázně byla mezi 30 °C a 40 °C. Doba anodizace se pohybovala mezi 35 a 50 minutami. Základním elektrolytem byla směs kyseliny vinné a sírové. Do druhé lázně bylo přidáno aditivum anorganického charakteru. Třetí lázeň byla obohacena o komerční aditivum na organické bázi.

Název	Koncentrace [g/l]		
	$C_4H_6O_6$	H_2SO_4	Aditivum
Lázeň 1	70-90	30-50	-
Lázeň 2	70-90	30-50	Anorganické
Lázeň 3	70-90	30-50	Komerční

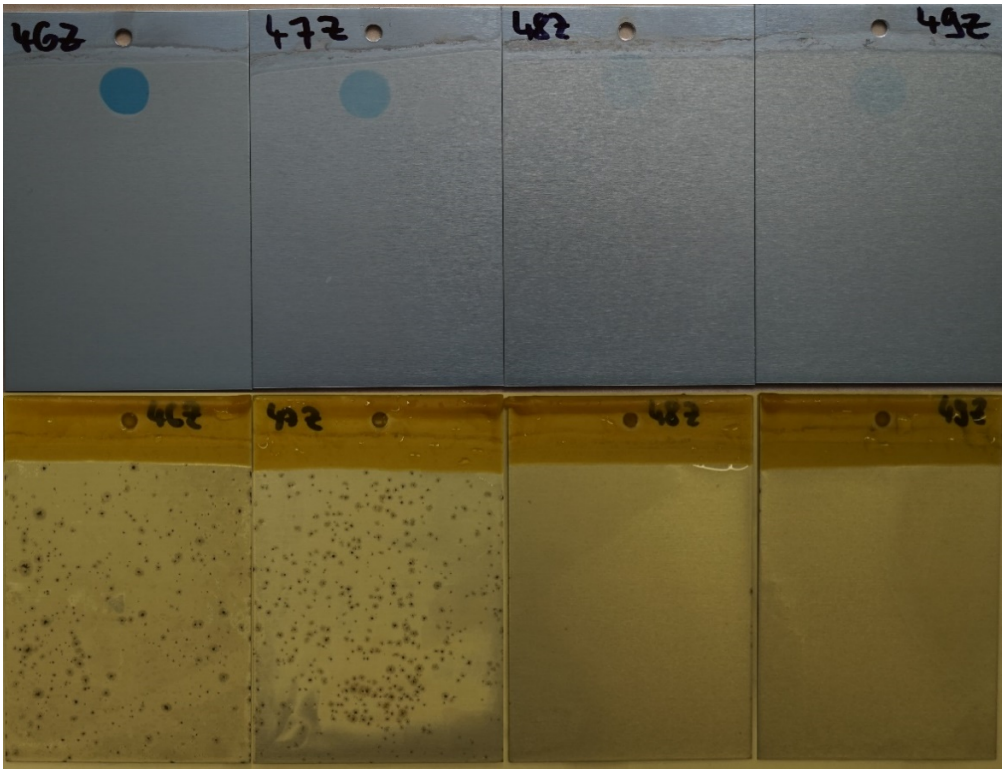
Tabulka 2: Složení testovaných lázní

Použití anodizační lázně směsi kyselin sírové a vinné je slibnou cestou při náhradě chromových lázní, což dokazuje nejen dostupná literatura, ale i výrobní praxe. Významným pozitivním vlivem kyseliny vinné je zvýšení vodivosti elektrolytu. Tím dochází k lepší distribuci proudu a zároveň díky nízké agresivitě této organické kyseliny nedochází ke zvýšení vlivu zpětného rozpouštění již vzniklé vrstvy. Předmětem

optimalizace jsou parametry procesu, které se mohou pro různé slitiny hliníku mírně lišit. Další otázkou je vliv aditiv, která mohou pozitivně působit na strukturu a korozní odolnost vznikajících vrstev. [5] [6] [7]

Utěsnění

V tomto kroku dochází k přeměně oxidu hlinitého na bayerit a dále pak na krystalický böhmit. Vzorky byly utěsněny ve vroucí demineralizované vodě s upraveným pH (5,8-6,5). V literatuře je uváděna rychlost utěsnění 24 μm/min. [8] Z tohoto důvodu byly vrstvy s tloušťkou okolo 10 μm utěsňovány minimálně 30 min. Nedostatečnost utěsnění vrstev lze zjistit velmi rychlou metodou kapkového testu dle ČSN EN ISO 2143, ve kterém se hodnotí ztráta absorpční schopnosti. Na obrázku 1 je vidět, že se výsledky kapkového testu shodují s výsledky korozního Machu testu.



Obrázek 1: Porovnání výsledků kapkového testu a korozního Machu testu

[5] SETIANTO, M H a Akhmad A. KORDA. Characterization of Tartaric-Sulphuric Acid Anodized 2024-T3 Aluminium Alloys with Anodizing Potential Variation. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2019, **1204** [cit. 2021-01-20]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1204/1/012039

[6] BOISIER, Grégory, Nadine PÉBÈRE, Catherine DRUEZ, Martine VILLATTE a Stéphane SUEL. FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2008, **155**(11) [cit. 2021-01-20]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2969277

[7] MUBAROK, Mohammad Zaki, WAHAB, SUTARNO a Soleh WAHYUDI. Effects of Anodizing Parameters in Tartaric-Sulphuric Acid on Coating Thickness and Corrosion Resistance of Al 2024 T3 Alloy. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* [online]. 2015, **03**(03), 154-163 [cit. 2021-01-20]. ISSN 2327-4077. Dostupné z: doi:10.4236/jmmce.2015.33018

[8] Ofoegbu, S.U.; Fernandes, F.A.; Pereira, A.B. The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance. Coatings 2020, 10, 226.

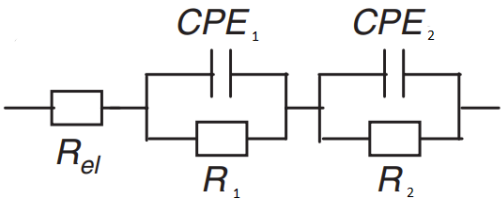
Hodnocení tloušťky povlaku

Hodnocení tloušťky povlaku bylo prováděno nedestruktivně. Nedestruktivní metoda má své nesporné výhody, že po měření může být i malý zkušební panel použit pro další (například korozní) testování, v případě výrobků nedochází ke znehodnocení. Proto byl v této práci využíván nedestruktivní přístroj Positector 6000 založený na metodě vířivých proudů. Pro přesné morfologické hodnocení je vhodnější použít metodu optické metalografie. V tabulce 2 jsou uvedeny testované vzorky a průměrná tloušťka z dvaceti měření (na každé straně panelu bylo provedeno 10 měření). Vzorky jsou v tabulce seřazeny podle korozního napadení od nejlepších po nejhorší výsledky.

Korozní odolnost

Hlavním cílem této práce je zajistit na slitině hliníku vysokou korozní odolnost. Hodnocení po korozních testech probíhalo dle ČSN EN ISO 10289, kde je procentuální plocha napadená korozí hodnocena na stupnici 9-1 (0,1 % plochy napadeno-50 % a více plochy napadeno korozí). Jedním z nejrychlejších korozních testů je zrychlený Machu test, kde jsou vzorky po dobu 48 hodin vystaveny působení roztoku NaCl, H_2O_2 a CH_3COOH (pH = 3 až 3,3) při teplotě 37 °C. U několika vzorků proběhla normovaná zkouška NSS dle ASTM B 117. Hodnocením duplicitních vzorků bylo zjištěno, že 24 h v Machu testu způsobuje mírně vyšší korozní napadení, než 504 h (21 dní) v NSS. Tato doba expozice (504 h NSS) bez známek koroze byla zvolena jako postačující. V případě Machu testu byl jako uspokojivý hodnocen stupeň koroze 9 a vyšší dle ČSN EN ISO 10289 po 24 hodinách expozice. Kvalita utěsnění byla hodnocena dle ČSN EN ISO 2143 – Kapková zkouška, kdy byl jako dostatečný stupeň ztráty absorpční schopnosti brán 2 a nižší.

Pro srovnání byla korozní odolnost připravených anodických vrstev sledována také elektrochemickými metodami, a to stanovením hodnot korozní proudové hustoty a polarizačního odporu z polarizačních křivek a stanovením odporu porézní vrstvy anodických povlaků (R_1) pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Měření bylo provedeno v roztoku 3,5% NaCl za laboratorní teploty v tříelektrodovém zapojení (pracovní elektroda – testovaný panel, Ag/AgCl/KCl referenční elektroda, Pt protielektroda) použitým potenciostatem byl Voltalab PGZ 100. V případě polarizačních křivek byla rychlost posuvu potenciálu 2 mV/s. EIS spektra byla naměřena při potenciálu otevřeného obvodu s amplitudou 10 mV v rozmezí frekvencí 0,01 Hz – 100 kHz. Vyhodnocení spekter bylo provedeno fitováním náhradního obvodu dle práce Zhao et al. [9]. Vlastnímu měření předcházelo ustálení rovnovážného potenciálu testovaného vzorku v měřícím roztoku po dobu 60 minut.

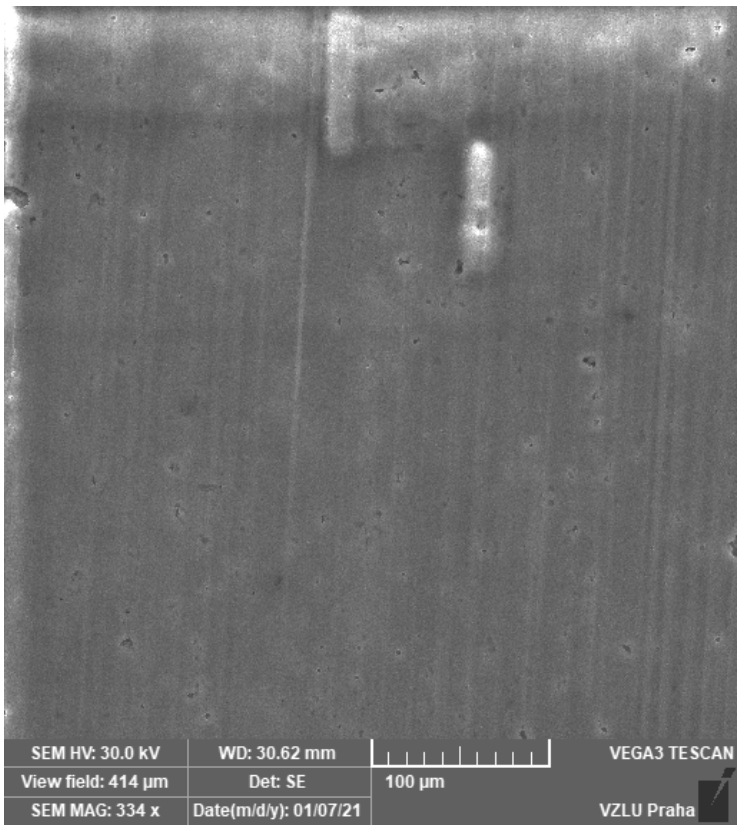


Obrázek 2: Náhradní obvod použitý pro vyhodnocení impedančních spekter [9]

Výsledky a diskuse

Výsledky anodizace ve všech lázních se dají považovat za dobré. Výsledné povlaky jsou souvislé, celistvé bez viditelných prasklin (obrázek 3) a bez jakýchkoliv opalů. Korozní odolnost byla téměř ve všech případech závislá na tloušťce vrstvy.

[9] Zhao, X.; et al. A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS. Surf. Coat. Technol. 2006, 200, 6846–6853.

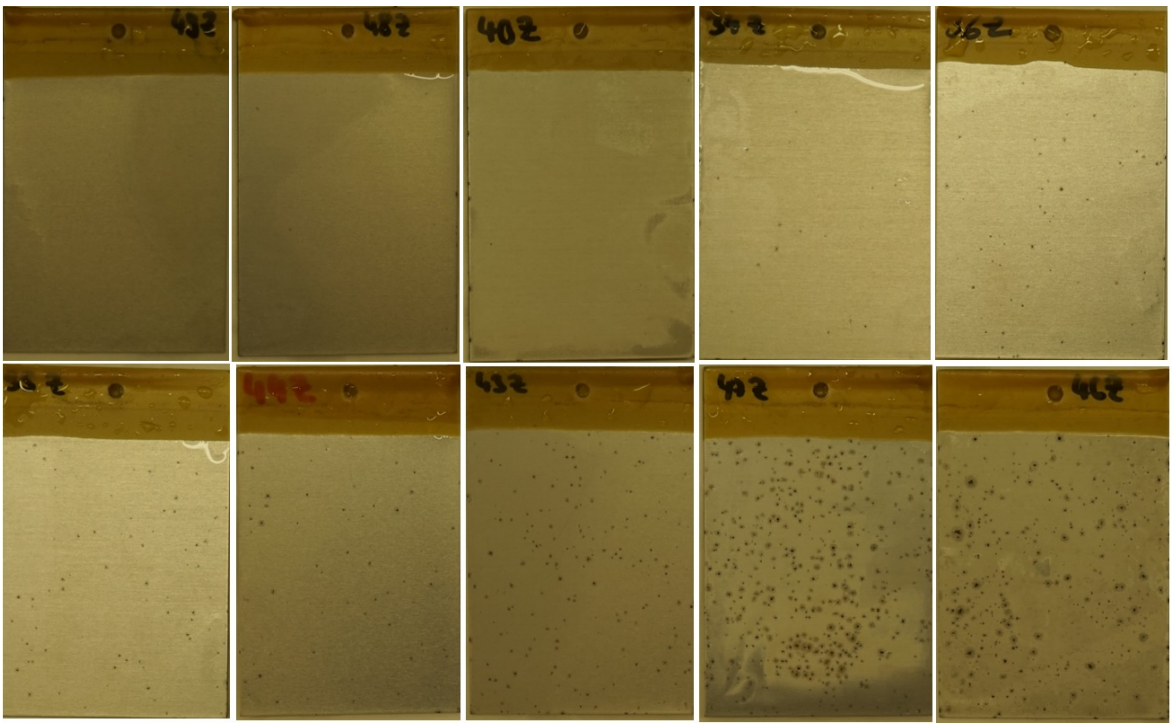


Obrázek 3: SEM před korozními testy

Korozní testy – Machu test

Lázeň 1

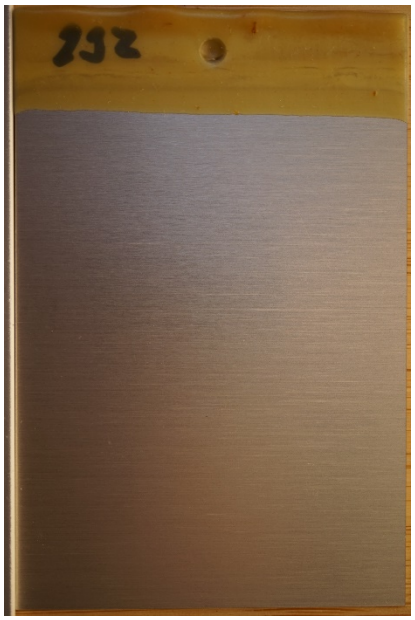
Povlaky vzniklé v kyselině sírové s kyselinou vinnou jsou známé svou vysokou korozní odolností. Lze zde pozorovat významný vliv tloušťky vrstev. V experimentu byla hodnocena série deseti vzorků. Vzorek 49z s průměrnou tloušťkou vrstvy přes 13 µm nevykazoval žádné korozní napadení ani po 48 h Machu testu. U třech vzorků (34z, 40z, 48z) bylo korozní napadení po 24 h Machu testu na stupni 9. Dva vzorky (35z a 36z) odpovídaly po 24 hodinách stupni 8. Dva vzorky (43z a 44z) byly hodnoceny stupněm 7. Dva vzorky (46z, 47z) byly hodnoceny stupněm 6. Po expozici dalších 24 h proběhlo zhoršení vždy o jeden stupeň. Na obrázku 4 jsou zobrazeny vzorky po 24 h v Machu testu.



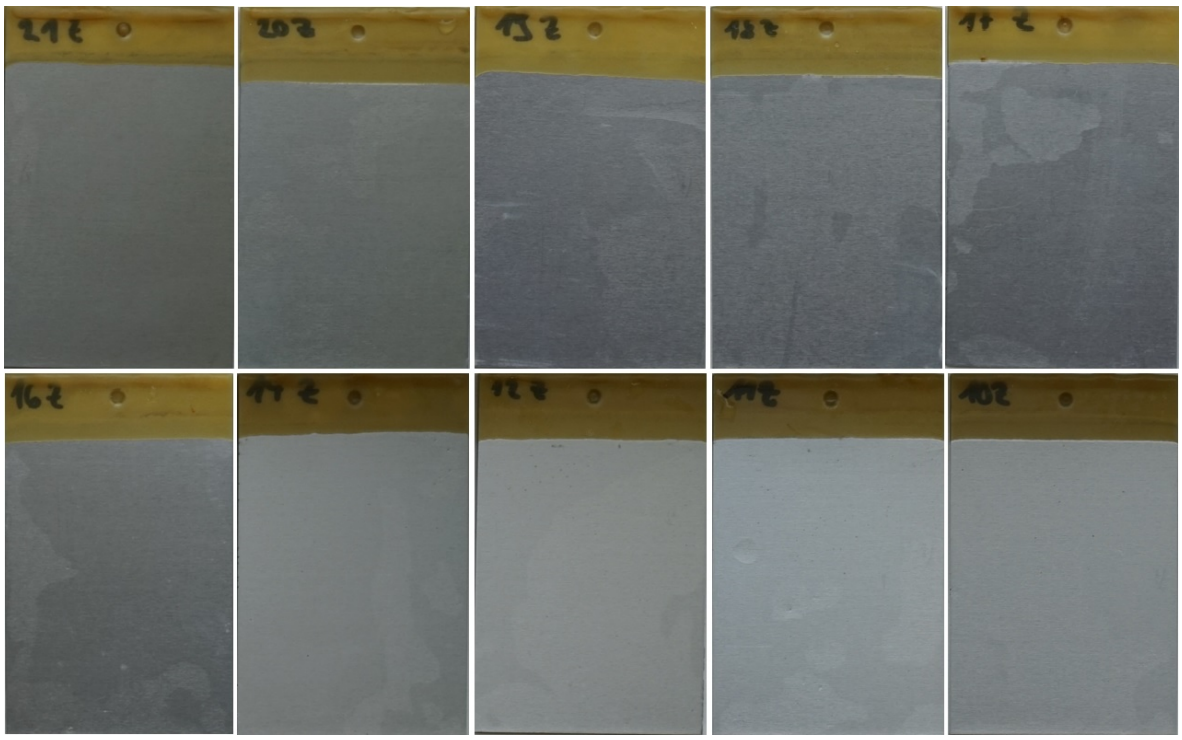
Obrázek 4: Vzorky TSAA bez aditiv po 24 h v Machu testu

Lázeň 2

Vzorky anodizované v lázni 2 vykazovaly nejvyšší korozní odolnost ze všech testovaných postupů. Zároveň bylo v této lázni dosaženo nejstabilnějších výsledků, tj. stejné korozní odolnosti i při měnících se podmínkách procesu (teplota, proudová hustota). Celá zkušební série nedosahovala po 24 h v Machu testu horších výsledků, než stupně 9 dle ČSN EN ISO 10289 (0,1 % plochy koroze a méně). Ze série deseti vzorků byly dva (20z, 21z) i po dalších 24 h v Machu testu naprosto bez známek koroze. Tyto dobré výsledky potvrzuje i vzorek 23z (ze stejné série), který byl také bez jakýchkoliv známek korozního napadení po 504 h v NSS (obrázek 5). Dále je nutné zmínit, že korozní odolnost byla dostatečná i u slabších vrstev. Tloušťka vrstev se zde pohybuje mezi 4 µm až 11 µm. Stav vzorků po 24 h v Machu testu je vidět na obrázku 6.



Obrázek 5: Vzorek po 504 h v NSS dle ASTM B 117



Obrázek 6: Vzorky TSAA s anorganickým aditivem po 24 h v Machu testu

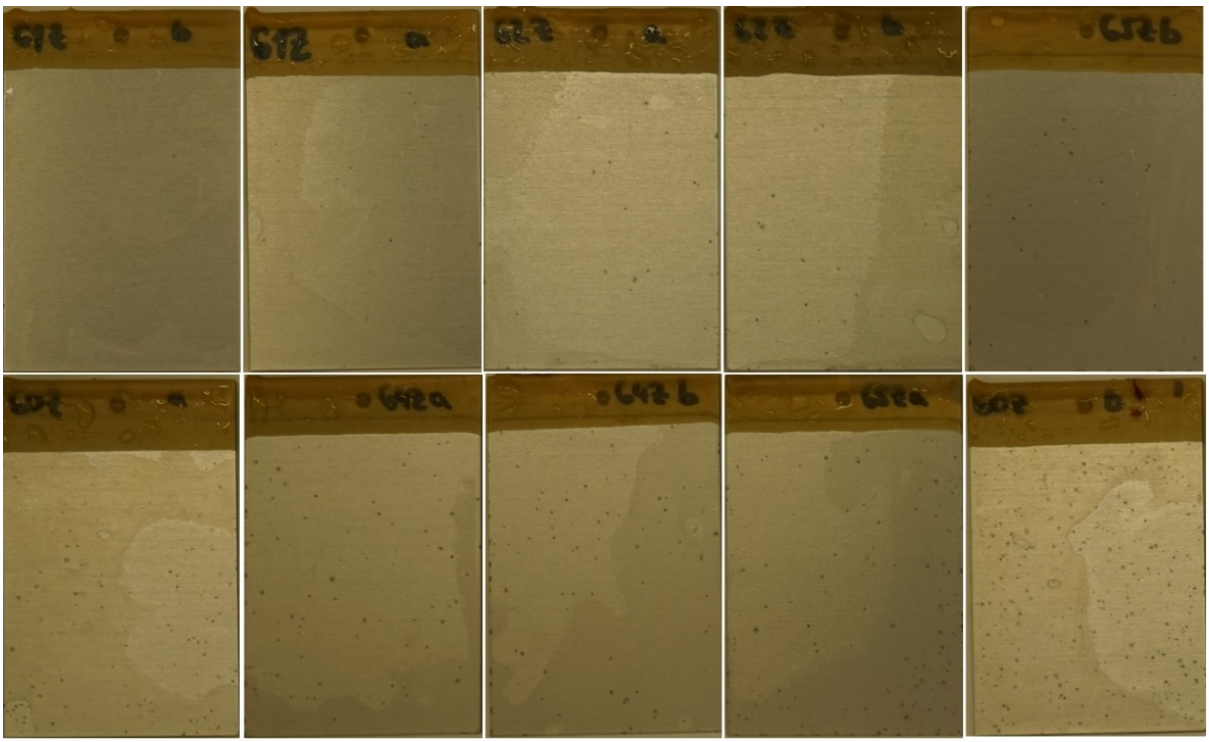
Lázeň 3

Přidání organického komerčního aditiva vedlo jen k velmi malému zlepšení korozní odolnosti oproti lázni 1. Tloušťky povlaků se zde pohybovaly od 7 μm do 11 μm. Ze série deseti vzorků byla po 24 h Machu testu polovina (61zA, 61zB, 62zA, 62zB, 65zB) na stupni 9. Čtyři vzorky (60zA, 64zA, 64zB, 65zA) odpovídaly stupni 8 korozního napadení. Jeden vzorek vykazoval dokonce napadení stupně 6. Po dalších 24 h se korozní napadení posunulo u všech vzorků zhruba o stupeň.

Korozní odolnost vzorků připravených v lázni 3 byla hodnocena také pomocí elektrochemických metod (viz tabulka 3). Výsledky stanovení korozní proudové hustoty (j_{corr}), polarizačního odporu (R_p) i odporu porézní vrstvy anodického povlaku (R_1) přibližně odpovídají korozní odolnosti vzorků zjištěné pomocí Machu testu. Vzorek 60zC vykazoval ve srovnání se vzorky 61, 62 a 64zC výrazně (přibližně o tři řády) nižší polarizační odpor i odpor porézní vrstvy a zároveň vyšší korozní proudovou hustotu.

Č. vzorku	**60zC**	**61zC**	**62zC**	**64zC**
R_p **/ Ω cm²**	$2{,}9 \cdot 10^4$	$7{,}8 \cdot 10^7$	$7{,}8 \cdot 10^7$	$3{,}1 \cdot 10^7$
j_{corr} **/ nA cm^{-2}**	1900	1,3	0,8	4,0
R_1 **/ Ω cm²**	$2{,}5 \cdot 10^2$	$2{,}2 \cdot 10^5$	-	$1{,}2 \cdot 10^5$

Tabulka 3: Hodnocení korozní odolnosti pomocí elektrochemických metod

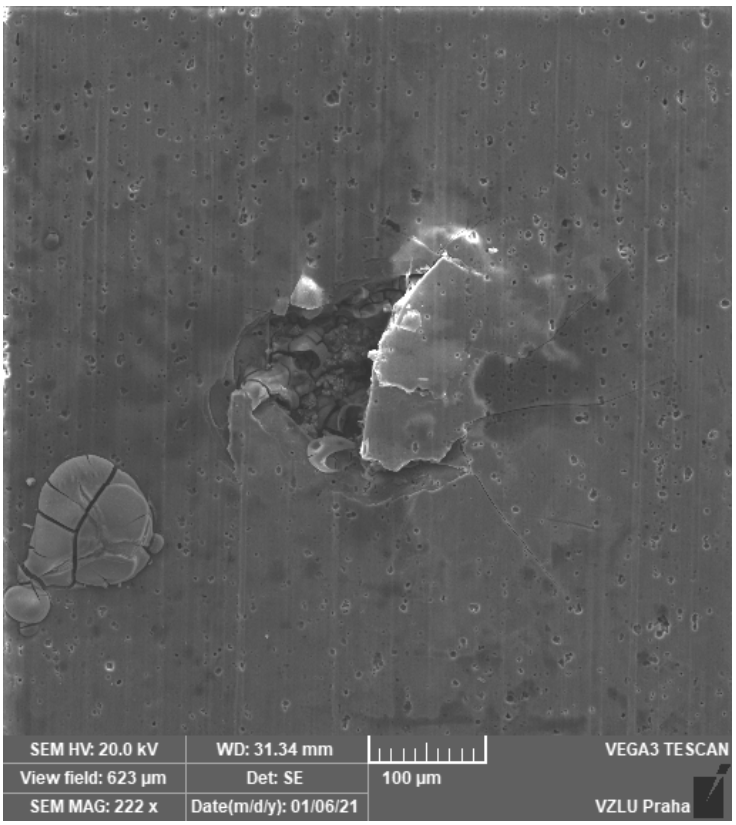


Obrázek 7: Vzorky TSAA s komerčním aditivem na organické bázi (Lázeň 3) po 24 h v Machu testu

Výsledky korozních testů jsou shrnuty v tabulce 4. Zelenou barvou jsou v tabulce označeny vzorky, u kterých byla korozní odolnost dostatečná. Charakter korozního napadení vystihuje obrázek 8.

Lázeň 1	Tloušťka [µm]	Koroze (Machu 24 h)	Lázeň 2	Tloušťka [µm]	Koroze (Machu 24 h)	Lázeň 3	Tloušťka [µm]	Koroze (Machu 24 h)
49z	13	10	21z	10	10	61zB	12	9
48z	13	9	20z	11	10	61zA	11	9
40z	14	9	19z	6	10	62zA	10	9
34z	9	9	18z	7	9	62zB	10	9
36z	8	8	17z	5	9	65zB	12	9
35z	7	8	16z	5	9	60zA	7	8
44z	9	7	14z	4	9	64zA	10	8
43z	8	7	13z	5	9	64zB	10	8
47z	10	6	12z	5	9	65zA	12	8
46z	6	6	11z	5	9	60zB	7	6

Tabulka 4: Shrnutí výsledků Machu testu



Obrázek 8: SEM snímek vady povlaku po 48 h Machu testu

Závěr

Práce byla zaměřena na korozní odolnost anodických povlaků na slitině Al6061-T6. Základním elektrolytem byla směs kyselin sírové a vinné. Při anodizaci v této směsi kyselin lze při dodržení požadovaných podmínek dosáhnout výborné korozní odolnosti. Bylo však pozorováno, že korozní odolnost povlaků klesá i při menším odchýlení od optimálního nastavení podmínek procesu. Pro zvýšení korozní odolnosti byla využita dvě rozdílná aditiva. Na základě provedených testů (Machu test, NSS test, Kapkový test, elektrochemické metody) byl potvrzen pozitivní vliv těchto aditiv na korozní odolnost povlaků. Při použití obou aditiv bylo dosaženo vysoké odolnosti v širším spektru podmínek procesu anodické oxidace. Při použití prvního aditiva na anorganické bázi bylo dosaženo dobrých výsledků v celém spektru výše uvedených podmínek (teplota elektrolytu, proudová hustota, doba anodizace). Toto zjištění by mohlo vést při zkrácení doby procesu a snížení teploty elektrolytu k energetickým úsporám za vzniku vysoce odolných anodických vrstev.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory výzkumného projektu TAČR – FW01010017: Náhrada povrchových protikorozních a kluzných vrstev leteckých materiálů technologiemi šetrnějšími k životnímu prostředí.