Porovnanie vybraných metód utesňovania anodicky oxidovaného hliníka

Matilda Zemanová, Barbora Šopová
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

Anodická oxidácia hliníka a jeho zliatin je v posledných rokoch mimoriadne atraktívna pre zvýšené používanie hliníka a jeho zliatin v mnohých odvetviach priemyslu, najmä automobilového, stavebného a leteckého. Ďalším technologickým procesom zvýšenia koróznej odolnosti hliníka a jeho zliatin je utesňovanie po anodickej oxidácii. Jedným z najspoľahlivejších spôsobov je hydrotemálne utesňovanie, čiže utesňovanie vriacou vodou, ktoré je však energeticky náročné. Porovnateľnou náhradou s nižšími energetickými nákladmi buď pri teplote okolia alebo za teplôt nižšími ako bod varu vody je tzv. studená impregnácia na báze NiF_2, ktorá pracuje za teplôt okolo 40 °C. Pri použití studenej impregnácie je potrebné zachovať aspoň 24 h interval po operácii utesnenia na dosiahnutie požadovanej kvality utesnenia. Studená impregnácia patrí k metódam utesnenia s použitím kovových solí. Najúčinnejším spôsobom utesnenia s použitím kovových solí je utesňovanie na báze Cr (VI), ktoré je však obmedzené kvôli toxickým a karcinogénnym účinkom. Možnou náhradou je utesňovanie na báze roztokov solí zirkónia alebo céru. Prvá generácia povlakov na báze solí zirkónia sa začala používať v automobilovom odvetví v 2005. Povlaky sa vyznačovali bezfarebnosťou, hrúbkou v nm oblasti s porovnateľnou koróznou odolnosťou a nižšími energetickými nákladmi , odhadom je zníženie nákladov o 30 %. Povlaky sú vylučované z hexafluorozirkoničitých roztokov s nízkym alebo žiadnym obsahom fosforečnanov. Cér patrí do skupiny kovov vzácnych zemín, ktoré sa javia sľubnými ekologickými koróznymi inhibítormi. Najúčinnejšou soľou céru z tohto hľadiska je dusičnan ceritý [1].

Cieľom tejto práce bolo na základe realizovaných experimentov kvalitatívne zhodnotiť vybrané metódy utesnenia anodicky oxidovaného hliníka. V práci sa porovnávali štyri metódy utesňovania, a to štandardné hydrotermálne utesňovanie, utesňovanie na báze kovov vzácnych zemín (konkrétne Ce), studená impregnácia a utesňovanie na báze Zr. Utesnené vrstvy sa charakterizovali röntgenovou mikroanalýzou (EDX) a infračervenou spektroskopiou (IR). Kvalita utesnenia sa hodnotila podľa normy ISO 3210.

Anodická oxidácia hliníka sa uskutočnila v roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou 180 $g.l^{-1}$ počas 30 minút a následným oplachom. Po anodickej oxidácii nasledovalo utesňovanie počas 20 minút pre každý skúmaný typ utesnenia. Po skončení procesu utesňovania sa vzorky opláchli destilovanou vodou a vysušili.

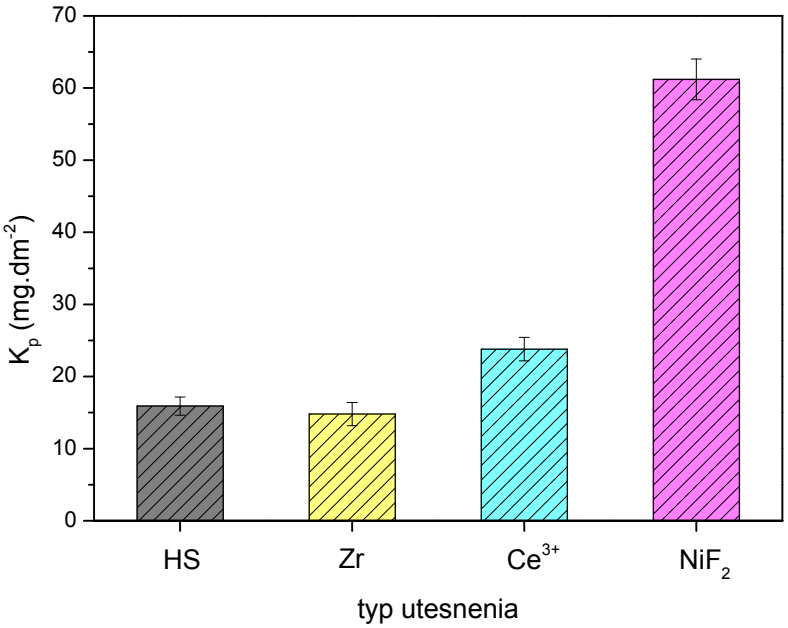
Hydrotermálne utesňovanie je považované za štandardnú metódu utesňovania anodicky oxidovaného hliníka. Tento proces je v ďalšom texte označený HS. Proces označený Ce3+ sa uskutočňoval v 50 mM roztoku dusičnanu ceritého za teploty varu. Proces utesňovania na báze zirkónia sa uskutočňoval použitím komerčného prípravku Pragokor BP od firmy Pragochema. Utesňovanie prebiehalo za teploty 60 °C s označením procesu Zr. Studená impregnácia sa uskutočňovala v roztoku obsahujúcom ióny o koncentrácii: 2 $g.l^{-1}$ Ni^{2+} a 1 $g.l^{-1}$ F^-. Proces sa realizoval za konštantnej teploty 30 °C, označenie procesu je NiF_2.

Na meranie hrúbok oxidových vrstiev sa používal prístroj Minitest 500 N na báze vírivých prúdov. Hodnota hrúbky oxidovej vrstvy vytvorenej v procese anodickej oxidácie v roztoku kyseliny sírovej s časom 30 minút bola v priemere 15 µm. Výsledok korešponduje s informáciami uvedenými v literatúre [2].

Kontrola kvality utesnenia sa vykonávala podľa normy STN EN ISO 3210 [3], ktorá opisuje hodnotenie kvality utesnenia anodických oxidových povlakov na povrchu hliníka a jeho zliatinách na základe merania úbytku hmotnosti vzorky po ponorení do roztoku s kyselinou chrómovou a kyselinou trihydrogénfosforečnou.

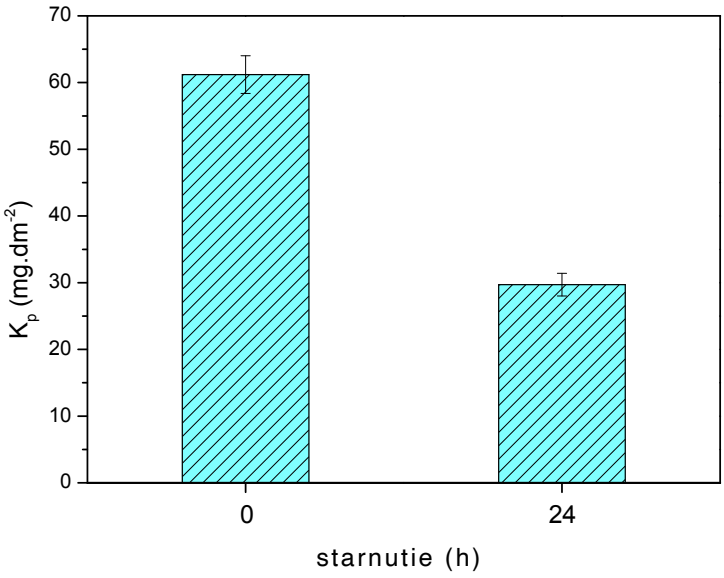
Utesnené oxidové vrstvy sa charakterizovali prostredníctvom EDX analýzy (HITACHI SU3500), vďaka čomu sa získalo zloženie povlakov a zastúpenie jednotlivých prvkov v nich. Merania sa uskutočňovali na vzorkách vo forme „cross sections“. Na zistenie zloženia povrchov sa uskutočnili merania infračervenou spektroskopiou (Nicolet 5700).

Kontrola kvality utesnenia sa vykonávala na základe normy STN EN ISO 3210, pričom sa pre každý typ utesnenia meranie uskutočnilo na 3 vzorkách ihneď po utesnení a hodnoty koeficientov K_p uvedených v grafe (Obr. 1) predstavujú priemernú hodnotu z troch meraní.



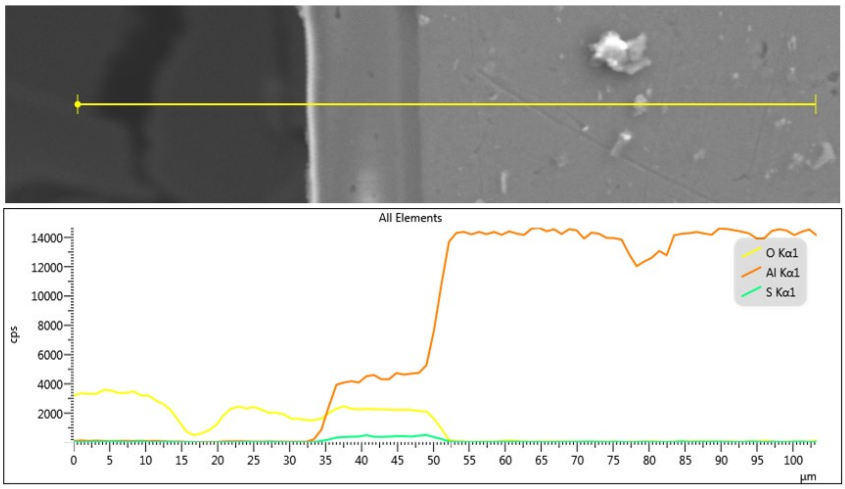
Obr.1 *Hodnoty koeficientov utesnenia K_p získaných ihneď po utesnení pre jednotlivé metódy utesnení.*

Na základe vyššie zobrazených hodnôt koeficientov utesnenia a platného kritéria, že ak je hodnota K_p nižšia ako 30 možno povedať, že vzorky utesnené hydrotermálnou metódou, metódou na báze Zr a Ce^{3+} poskytujú požadovanú kvalitu utesnenia ihneď po procese. Naopak hodnota koeficientu pre studené utesňovanie získaná ihneď po utesnení je vysoká, čo znamená, že tieto vzorky nedosahovali požadovanú kvalitu utesnenia. Vzorky utesňované na báze Zr z čerstvého roztoku poskytovali veľmi dobrú kvalitu utesnenia. Starnutie roztoku však kvalitu utesnenia znižuje. Preto je pri tomto spôsobe utesňovania dôležité kontrolovať stav a kvalitu používaného utesňovacieho roztoku.
Pre studené utesňovanie je charakteristické starnutie utesnenia, to znamená, že reakcia materiálu po spracovaní v utesňovacom kúpeli ešte nie je dokončená a konečná kvalita oxidovej vrstvy po studenom utesnení sa dosiahne najskôr za 24 hodín po spracovaní produktu. Tvrdenie možno podporiť hodnotou koeficientu K_p získaného na vzorkách po 24 hodinách, kde možno vidieť, že jeho hodnota výrazne klesla. Vyššie uvedené tvrdenia možno podporiť aj informáciou z priemyslu, kde sa čas starnutia 24 hodín považuje za dostatočný.



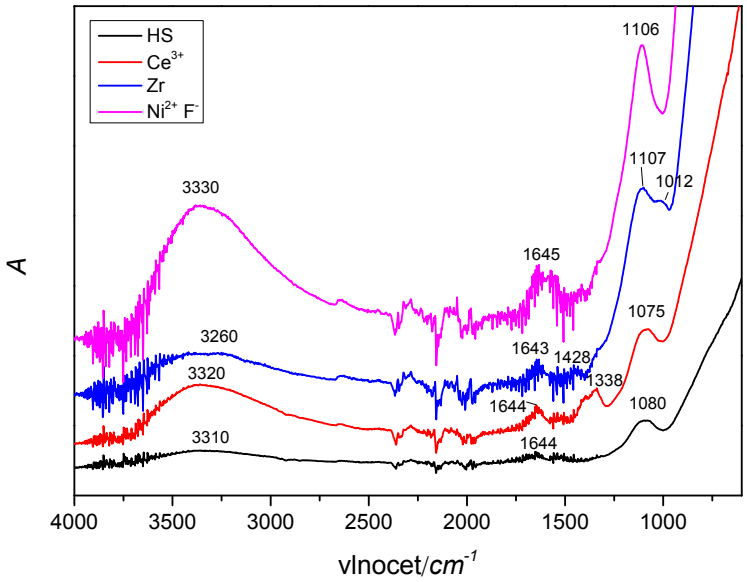
Obr.2 *Závislosť koeficientu utesnenia K_p od času starnutia pre metódu studeného utesňovania.*

Zloženie povlakov sa charakterizovalo prostredníctvom EDX analýzy. Základom výsledkov pre všetky typy utesnenia bola prítomnosť hliníka a kyslíka tvoriacich oxidovú vrstvu (Al_2O_3) vzniknutú po anodickej oxidácii. Pri každej vzorke sa potvrdila prítomnosť síry, tzv. zvyšková síra z kúpeľa anodickej oxidácie Obr. 3. Ostatné dôležité prvky boli charakteristické pre jednotlivé typy utesnenia.



Obr.3 *Zobrazenie zastúpenia prvkov vzorky utesnenej hydrotermálnou metódou - vrstva a substrát*

Infračervenou spektroskopiou sa analyzovali povrchy vzoriek bezprostredne po ich príprave. Jedná sa o vzorky utesnené jednotlivými typmi utesnení, ktorých získané spektrá sú zobrazené na Obr. 4. Na vzorkách utesnených metódou HS možno rozoznať široký pás okolo 3310 cm^{-1}. Jedná sa o valenčné vibrácie -OH skupiny fyzicky absorbovanej molekuly vody a valenčné vibrácie skupín -OH böhmitu AlO(OH). Pás okolo 1644 cm^{-1} potvrdzuje prítomnosť absorbovaných molekúl vody (deformačné vibrácie H-O-H). Ďalší významný pás sa nachádza okolo 1080 cm^{-1}, ktorý možno priradiť deformačným vibráciám OH skupín v zlúčenine AlO(OH) [4]. Spektrum je potvrdením, že pri hydrotermálnom utesnení sa oxid hlinitý vytvorený v procese anodickej oxidácie transformuje na böhmit. Spektrum získané na vzorkách utesnených na báze Ce^{3+} je podobné ako spektrum získané na vzorkách utesnených HS. Nakoľko proces utesnenia na báze Ce^{3+} prebieha pri teplote varu, identifikoval sa na povrchu böhmit. Pás okolo 1338 cm^{-1} ostáva nepriradený.
Na povrchu anodicky oxidovaného hliníka utesneného na báze Zr sa identifikoval hydratovaný oxid hlinitý. V literatúre sa takýto oxid hlinitý vzniknutý pod 80 °C nazýva hydrargylit. Spektrum získané pre anodicky oxidovaný hliník utesnený na báze NiF_2 je podobné spektru získaného pre vzorky utesnené metódou na báze Zr



Obr.4 ***IR spektrum vzoriek utesnených hydrotermálnou metódou (HS), metódou na báze kovov vzácnych zemín (Ce^{3+}), metódou na báze zirkónia (Zr) a studenou metódou (NiF_2).***

Základ kvalitatívneho hodnotenia utesnenia vzoriek anodicky oxidovaného hliníka predstavoval koeficient utesňovania K_p. Na základe hodnôt koeficientov utesňovania možno konštatovať, že najlepšiu koróznu odolnosť ihneď po utesnení poskytujú vzorky utesnené metódou na báze Zr. Hydrotermálna metóda utesňovania poskytuje tiež výbornú kvalitu utesnenia, jej nevýhodou oproti metóde utesňovania na báze Zr je vysoká spotreba energie pri udržiavaní kúpeľa v bode varu. Požadovaná kvalita utesnenia sa pre vzorky utesnené studenou impregnáciou dosiahla až po 24 hodinách. Podľa hodnoty K_p poskytovala najnižšiu kvalitu utesnenia metóda na báze kovov vzácnych zemín. Tu je však predpoklad, že pozitívny účinok inhibítora sa prejaví po dlhodobých skúškach.

Po vyhodnotení nameraných údajov možno uzavrieť, že zo skúmaných metód utesňovania poskytuje najuspokojivejšie výsledky utesňovanie na báze zirkónia. Výhodou oproti štandardnej hydrotermálnej metóde je nižšia teplota procesu utesňovania pri zachovaní pomerne vysokej kvality utesnenia a výhodou oproti studenej impregnácii je, že požadovaná kvalita utesnenia sa dosahuje ihneď po procese. Metóda utesňovania na báze Ce^{3+} má potenciál za variácie viacerých parametrov utesňovania a najmä po dlhodobých skúškach. Základom kvalitného utesnenia skúmaných typov utesňovania je tvorba hydratovaného oxidu hlinitého, ktorý v závislosti od teploty utesňovania uzatvára oxid hlinitý vytvorený po anodickej oxidácii vo forme böhmitu, pseudöbehmitu alebo hydrargylitu.

Poďakovanie

Projekt sa realizoval s podporou VEGA 1/0747/21.

Referencie

[1] P. Rodic, I. Milošev, Corrosion inhibition of pure aluminium and alloys AA2024 and AA7075 by cerium (III) and cerium (IV) salts. J. Electrochem. Soc. 163 (2016) C85.

[2] L. Hao, B.R. Cheng, Sealing processes of anodic coatings - past, present and future. Met. Finish. 98 (2000) 8.

[3] STN EN ISO 3210: 2010 Anodická oxidácia hliníka a jeho zliatin. Stanovenie kvality utesnených anodických oxidových povlakov meraním úbytku hmotnosti po ponorení do roztoku kyseliny fosforečnej/ kyseliny chrómovej.

[4] A.R. Nyquist, O.R. Kogel, Infrared spectra of inorganic compounds. Academia Press: New York and London. 1971. 500 s. ISBN 978-0-12-523450-4.