Vplyv zirkoničitých katiónov na kvalitu utesnenia anodicky oxidovaného hliníka

Influence of zirconium (IV) cations on sealing quality of anodized aluminium

Zemanová M.¹, Bobok M.¹, Szélag P.²

¹ STU Bratislava

² Pragochema, s.r.o.

E-mail: matilda.zemanova@stuba.sk

Skúmala sa kvalita utesnenia na báze zirkoničitých iónov pre anodicky oxidovaný hliník. Zisťovali sa optimálne podmienky utesňovania, pričom sa skúmali parametre: teplota a čas utesňovania a čas starnutia pripravených utesnených povlakov. Skúmala sa morfológia a zloženie pripravených povlakov. Zistilo sa, že parameter výnamicne ovplyvňujúci kvalitu utesnených povlakov anodického oxidu hlinitého je teplota utesňovania. Pripravené povlaky sa potenciodynamicky skúmali v roztoku chloridových iónov. Neutesnený povlak v úzkom intervale potenciálov sa pasivuje, naopak utesnený neprejavuje pasivačné správanie.

Sealing quality of anodized aluminium on zirconium (IV) ions basis was explored. Optimal sealing conditions were studied with focus on the parameters: sealing time and temperature and aging time of the sealed coatings. A morphology and composition of the prepared coatings was analyzed. Decisive parameter of sealing on zirconium (IV) ions basis for the anodized aluminium is the sealing temperature. The sealed coatings were potentiodynamically tested in a chloride medium. Non-sealed coatings were in the narrow potential range passivated, however the sealed ones showed no passivation behaviour.

ÚVOD

Hliník je ľahký kov, ktorý je schopný v atmosfére sa oxidovať a vytvoriť prirodzenú ochrannú vrstvu oxidu hlinitého hrúbky niekoľko nanometrov. Na dosiahnutie väčšej hrúbky oxidu hlinitého sa používa elektrochemický proces anodickej oxidácie hliníka tzv. eloxovanie, pričom v závislosti od pracovných podmienok je možné dosiahnuť hrúbku oxidu hlinitého niekoľko desiatok mikrometrov. Použitý elektrolyt, čas procesu a použitý prúd resp. napätie sú rozhodujúcimi parametrami na docelenie požadovaných vlastností anodickou oxidáciou pripraveného oxidu hlinitého (anodický Al_2O_3) [1]. Elektrochemicky získaný oxid hlinitý je vo svojej podstate pórovitý a naoko sa používa pre dekoratívne funkčné účely, z ktorých možno spomenúť automobilový, letecký a kozmický priemysel, je nevyhnutná jeho vysoká korózná odolnosť, ku ktorej prispieva uzavretie pórov anodického Al_2O_3 označované aj utesnenie (sealing). Vysoko účinné utes-

nenie anodického Al_2O_3 sa doposiaľ realizovalo na báze šesťmocného chrómu, ale smernica EU 2000/53/EC obmedzuje používanie šesťmocného chrómu a preto dochádza k systematickému hľadaniu náhrady tohto typu utesnenia. K najznámejším spôsobom utesnenia patrí hydrotermálne (ekologické a vysoko nákladné), s SiO_2 (problémy s odstraňovaním v odpadových vodách - ČOV) a na báze Ni, ktorého používanie do budúcnosti zostáva otáznou kvôli jeho toxicite. Alternatívu predstavuje utesnenie na báze kovov vzácnych zemín a používanie prípravkov na báze prvkov 4. skupiny - zirkónia, titánu [2]. Tieto procesy sú samy osebe rovnako vysoko nákladné, napriek tomu predstavujú alternatívu pre svoje výnimočné vlastnosti, ku ktorým patrí vysoká adhézia. Nevýhodou je, že tieto zlúčeniny sa používajú vo forme zlúčenín s fluoridovými aniónmi. Zirkónium patrí ku kovom, ktoré sa v atmosfére a vhodných roztokoch pokrývajú pasivačnou vrstvou, má dobré mechanické vlastnosti, je netoxický, bioinert, avšak vo fyziologických roztokoch podlieha bodovej korózii.

Cieľom tejto práce bolo preskúmať vplyv parametrov utesňovania na kvalitu utesňovania a zistiť koróznú odolnosť povlakov v agresívnom chloridovom médiu s použitím potenciodynamickej polarizácie.

EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

Hliníkový substrát rozmerov ($7 \times 3 \times 0.1$ cm) sa chemicky upravil a následne elektrochemicky oxidoval v elektrolyte kyseliny sírovej. Chemická úprava vzoriek pozostávala z odmastenia, morenia a vyjasňovania, časy jednotlivých typov úprav boli 4 min pri teplote 75°C so 4 min oplachom medzi jednotlivými operáciami. Proces elektrolyzy prebiehal za použitia jednosmerného prúdu s prúdovou hustotou $j_A = 1,6 \text{ A dm}^{-2}$ resp. napätia 16 V a teplotou elektrolytu $16\text{--}22^\circ\text{C}$. V priebehu elektrolyzy sa elektrolyt miešal stlačeným vzduchom. Čas anodické oxidácie bol 20 min s následným oplachom v rovnakom čase ako čas trvania anodické oxidácie, pričom sa dosiahla hrúbka povlaku anodického Al_2O_3 $10 \mu\text{m}$. Po oplachu nasledovalo utesňovanie vzoriek, ktoré sa realizovalo v roztoku fluorozirkoničitanu. Používaný roztok fluorozirkoničitanu draselného je komerčným produktom fy PRAGOCHEMA, Česká republika. Najskôr sa hľadali optimálne podmienky utesnenia, pričom skúmanými parametrami boli 1) teplota utesňovania $20\text{--}60^\circ\text{C}$, 2) čas utesňovania $5\text{--}10$ min a 3) vplyv času starnutia. Znamená to, že sa môže dodatočne prejavíť vplyv fluoridových a zirkoničitých iónov v povlaku vylepšením kvality utesnenia. Po vytiahnutí z utesňovacieho roztoku sa vzorka prepláchla v tečúcej a následne destilovanej vode a vysušila teplovzdušným sušičom po dobu 3 minút.

Hodnotenie kvality utesnenia sa vykonalo podľa normy ISO 3210, ktorá definuje hodnotenie kvality utesnenia anodických povlakov na hliníku a jeho zliatinách na základe merania úbytku hmotnosti predmetu po ponorení do roztoku obsahujúceho kyselinu chrómovú a kyselinu trihydrogénfosforečnú. Kritérium K určujúce kvalitu utesnenia sa určilo podľa normy:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{A} [\text{mg dm}^{-2}] \quad (1),$$

kde A je celková plocha vzorky [dm^2] a m_1, m_2 je hmotnosť vzorky pred a po testovaní v koróznom roztoku [mg]. Platí, že vzorka je utesnená dobre, ak hodnota kritéria K je menšia resp. rovná hodnote 20 mg dm^{-2} . V intervale 20 až 40 mg dm^{-2} je vzorka utesnená priemerne a nad hodnotou 40 mg dm^{-2} je vzorka utesnená nedostatočne. Vzorky poskytujúce kvalitné parametre utesnenia sa vybrali ako reprezentatívne a skúmalo sa ich zloženie, morfológia a odolnosť voči korózii potenciodynamickou anodickou polarizáciou.

Zloženie vrstvy a morfológia pripraveného povlaku sa charakterizovali rtg mikroanalýzou (EDX Jeol) a elektrónovým mikroskopom (SEM, BS 300 Tesla

a ZEISS ZV 40) bez sťahovania a so stiahnutým povlakom Al_2O_3 . Potenciodynamické testy na vylúčených povlakoch sa uskutočnili na prístroji Autolab so softvérom GPES v ovzdušnenom $6 \text{ hm. \%}$ neutrálnom roztoku NaCl. Potenciodynamické merania sa realizovali v blízkosti korózneho potenciálu E_{corr} za laboratórnej teploty rýchlosťou 2 mV s^{-1} . Pracovalo sa v trojelektrodovom systéme, kde kalomelová elektróda (SCE) bola štandardnou a grafitová protielektrodou.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorky anodicky oxidované sa utesňovali na báze fluorozirkoničitanov a skúmalo sa vplyv horeuvedených parametrov na kvalitu utesnenia. Na Obr. 1 je znázornená závislosť koeficientu K od skúmanej teploty utesňovania, pričom čas utesňovania bol 5 resp. 10 min. Na Obr. 1a je skúmaná závislosť vynesená bezprostredne a na Obr. 1b po 60 hodinách s utesneným povlakom oxidu hlinitého. Z uvedených výsledkov vyplýva, že vplyv starnutia na kvalitu utesnených povlakov je zanedbateľný. Rozhodujúcim parametrom sa javí teplota utesňovania. Vzorky utesnené na báze fluorozirkoničitanov za teploty 20°C dosahujú hodnotu koeficienta K , ktorá nezodpovedá kvalitne utesnenému povlaku. Vzorky utesnené za teploty 40°C sa hodnotami koeficientu K približujú k priemernej kvalite utesnenia a vzorky utesnené pri 60°C sú kvalitne utesnené. Za zvýšenej teploty čas utesňovania 10 min dosahuje nižšie hodnoty koeficientu K , čo zodpovedá kvalitne utesnenému povlaku. Na základe dosiahnutých výsledkov sa pracovalo s povlakom anodického oxidu hlinitého utesneným na báze zirkoničitých iónov za teploty 60°C počas 10 min. Na takto pripravených vzorkách sa zisťovalo množstvo Zr v povlaku metódou EDX, pričom povlak oxidu hlinitého bol stiahnutý. Zistilo sa, že povlak obsahuje 2,2 % at. zirkónia, zvyšok tvoril hliník. Povlak neutesnený obsahoval pri skúmaní touto metódou len hliník.

Zároveň sa sledovala morfológia pripravených povlakov. Anodicky oxidovaný hliník má kompaktnú homogénnu morfológiu (Obr. 2a), po stiahnutí pripravenej vrstvy oxidu hlinitého zostáva na neutesnenom hliníku substrát (Obr. 2b). Ako vidno z Obr. 2c po stiahnutí vrstvy Al_2O_3 v roztoku kyseliny chrómfosforečnej pri 80°C za čas 2,5 min sa vytvárajú vlákna, ktoré sa vytvorili v póroch Al_2O_3 . Predpokladanou zlúčeninou vzniknutou utesnením je podľa EDX analýzy $\text{Zr}(\text{OH})_2$ podľa reakcií:

pričom Me znamená reagujúci kov. V rovniciach Me predstavuje dvojvalenčný kov, ale v princípe je možné zapísať vznik zlúčeniny zirkónia aj pre hliníkový substrát,

pričom aj oxid hlinitý vzniknutý elektrochemicky bude prispievať ku prebiehajúcej chemickej reakcii podľa rovnice (6):

Obr. 3 a 4 predstavujú záznamy potenciodynamickej anódovej polarizácie na odhad koróznej odolnosti [3]. Vzorky sa polarizovali v časových intervaloch 2 h, 72 h a 32 dní pre neutesený a utesnený anodický oxid hlinitý na báze fluorozirkoničitanov. Korózný potenciál po 2 hodinách ponoru v roztoku chloridu sodného pre oba typy povlakov dosahuje hodnotu -0,7 V vs SCE, pričom vzorka neuteseného anodického oxidu hlinitého podlieha pasivácii v úzkom intervale napätí -0,61 V až -0,55 V. Zo získaných záznamov vyplýva,

Obr. 1. Závislosť koeficientu K od teploty a času utesňovania na báze fluorozirkoničitanov a) bezprostredne po utesnení, b) po 60 h s utesneným povlakom anodického oxidu hlinitého

Fig. 1. Dependence of coefficient K on sealing temperature and time on fluozirconates basis a) immediately after sealing, b) 60 h after sealing of anodized aluminium

a)

b)

c)

Obr. 2. Mikroštruktúra vzoriek zobrazená SEM po a) anodickej oxidácii, b) stiahnutí vrstvy Al_2O_3 neuteseného anodicky oxidovaného hliníka, c) stiahnutí vrstvy Al_2O_3 utesneného anodicky oxidovaného hliníka na báze fluorozirkoničitanov
Fig. 2. SEM morphology of the samples after a) anodic oxidation, b) stripping of anodic alumina on anodized aluminium c) stripping of anodic alumina on fluorozirconates sealed surface

Obr. 3. Potenciodynamické polarizačné krivky neutesnených vzoriek anodicky oxidovaného hliníka zosnímané po 2 h, 72 h a 32 dňoch ponoru v roztoku NaCl

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of unsealed anodized aluminium samples after 2 hours, 72 hours and 32 days of immersion in aerated NaCl solution

Obr. 4. Potenciodynamické polarizačné krivky utesnených vzoriek anodicky oxidovaného hliníka na báze fluorozirkoničitých zosnímané po 2 h, 72 h a 32 dňoch ponoru v roztoku NaCl

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of sealed anodized aluminium samples on fluorozirconates basis after 2 hours, 72 hours and 32 days of immersion in aerated NaCl solution

že od potenciálu $-0,55$ V dochádza k zvyšovaniu prúdu, ktorého hodnota sa od hodnoty $3,1 \cdot 10^{-6}$ A stabilizuje. Záznam získaný po 72 h ponoru je porovnateľný. Pasívna oblasť v úzkom napäťovom rozmedzí do hodnoty $-0,68$ V, zvyšovanie prúdu a následné ustálenie na hodnote $4,8 \cdot 10^{-5}$ A (plocha všetkých skúmaných vzoriek bola konštantná). Rovnako hodnota prúdu je nižšia. Získané záznamy podporujú predpoklad, že po 72 h došlo k vytvoreniu ochrannej vrstvy, ktorá sa však 32 dňami ponoru v chloridovom médiu narušila. Po 32 dňoch ponoru neutesneného Al_2O_3 sa pasívna oblasť nezaznamenala. Na povlakoch sa vizuálnym pozorovaním neprejavili žiadne znaky korózie ani degradácie. Vrstva s iónmi zirkónia v agresívnom chloridovom médiu pasivácii nepodlieha, čo potvrdzujú polarizačné krivky Obr. 4. Tieto výsledky sú v súlade s dosiaľ publikovanými zisteniami, pričom sa zistilo, že povlaky na báze zirkónia vykazujú vynikajúcu adhéziu, ale ich ochrana voči korózii je nízka, ak nie sú pokryté nátermi [4, 5].

Záverom možno konštatovať, že sa zistili podmienky utesnenia na báze fluorozirkoničitých iónov. Takto pripravené povlaky sú podľa príslušnej normy kvalitne utesnené a vo vysoko agresívnom chloridovom roztoku nepodliehajú pasivácii.

PodĎakovanie

Táto práca bola realizovaná vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0985/12.

LITERATÚRA

1. Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P.G. *The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys*, 5th ed. ASM International;Teddington, 1987.
2. Mason, R.B., Clark, S., Klingerberg, M., Berman, E., Voevodin, N. An investigation of electrolytic colouring process of anodized aluminum coatings. *Metal Finishing* **2011**, 109, 25-31.
3. Parkhill, R.L., Knobbe, E.T., Donley, M.S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminium 2024-T3. *Progress in Organic Coatings* **2001**, 41, 261–265.
4. Guo, Y., Frankel, G.S Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3. *Surface and Coatings Technology* **2012**, 206, 3895–3902.
5. Sander, L.S., Musingo, E.M. US Patent No 4,921,552.