

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

**Fakulta strojní**

**Ústav strojírenské technologie**



**Utěšňování anodicky oxidovaných vrstev Al a jeho slitin**

**Bakalářská práce**

**Autor:** Jan Švorc

**Vedoucí práce:** Ing. Michal Pakosta, Ph.D.

**2016**



## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne .....

.....

podpis

## **Poděkování**

Velké poděkování patří všem zaměstnancům Ústavu strojírenské technologie, kteří mi věnovali svůj čas a pomohli mi s vypracováním této práce. Konkrétně Ing. Jiřímu Kuchařovi, který mi ochotně věnoval cenné rady při řešení problémů tribologického měření, Ing. Michalu Zoubkovi, který mi rovněž věnoval důležité rady, Ing. Tomáši Kramárovi, Ph.D., který mi obstaral výrobu metalografických výbrusů, Ing. Janu Kudláčkovi, Ph.D., který mě svým přístupem motivoval a finančně podpořil výzkum týkající se této práce. V neposlední řadě bych rád poděkoval Ing. Michalu Pakostovi, Ph.D., jako vedoucímu práce a Ing. Zuzaně Tatičkové jako konzultantce za věcné připomínky, rady a návrhy ohledně řešení problémů.

Velké poděkování také patří mojí rodině, která mě podporuje ve studiu a motivuje k lepším výkonům.

## **Abstrakt**

V této práci je na základě literární rešerše rozebrána technologie anodické oxidace hliníku se zaměřením na utěsnění oxidické vrstvy. V rámci této práce byly také vytvořeny vzorky utěsněné v horké vodě, v horké vodě s přídavkem kovových solí, v kyselině stearové a vzorky utěsněné studeným sealingem. Tyto vzorky byly testovány na otěruvzdornost, chemickou odolnost a byla také zkoumána morfologie utěsněné i neutěsněné oxidické vrstvy.

**Klíčová slova:** anodická oxidace, hliník, utěsnění

## **Abstract**

In this thesis based on literary research is discussed the process of anodic oxidation of aluminium with focus on sealing the anodic oxide layer. Samples have been created and sealed with hot water, nickel acetate, stearic acid and nickel fluoride, respectively. These samples have been tested for wear resistance, chemical resistance and also the morphology of sealed and unsealed oxidic layer has been investigated by a microscope.

**Key words:** anodizing, aluminium, sealing

## Použité zkratky

$\mu\text{m}$	$10^{-6}$ m (mikrometr, mikron)
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
A	ampér
$\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	jednotka proudové hustoty
g	gram
$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	jednotka hmotnostní koncentrace
$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	jednotka rychlosti koroze
h	hodina
HNA	horké utěsnění v roztocích kovových solí (hot nickel acetate)
HV	tvrdost dle Vickerse
$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	elektrický odpor vztažený na jednotku plochy
l	litr
mg	$10^{-3}$ g
$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$	hmotnost vztažená na jednotku plochy
min	minuta
$\text{min} \cdot \mu\text{m}^{-1}$	čas vztažený na jednotku tloušťky
$\text{ml} \cdot \text{l}^{-1}$	jednotka objemové koncentrace
mm	$10^{-3}$ m
obj.	objemu
pH	vodíkový exponent
Ra	střední aritmetická odchylka profilu [ $\mu\text{m}$ ]
Rq	střední kvadratická odchylka profilu [ $\mu\text{m}$ ]
Ry	výšková vzdálenost nejnižšího a nejvyššího bodu v měřeném profilu [ $\mu\text{m}$ ]
Rz	součet průměrů z pěti nejnižších a z pěti nejvyšších bodu v měřeném profilu [ $\mu\text{m}$ ]
UKS	utěsnění v kyselině stearové
V	volt

## Použité chemické značky

$\gamma$ -AlO(OH)	böhmit
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid hlinitý
Al(OH) <sub>3</sub>	hydroxid hlinitý
Al(OH)F <sub>2</sub>	hydroxid-difluorid hlinitý
Al(OH) <sub>3</sub> × 3 H <sub>2</sub> O	bayerit
Al(OH) <sub>3</sub> × H <sub>2</sub> O	böhmit
Al <sup>3+</sup>	hlinitý kationt
AlO(OH)	pseudoböhmit
Cr	chrom
Cu	měď
EN AW 6061	slitina hliníku
EN AW 7075	slitina hliníku
F <sup>-</sup>	fluoridový aniont
Fe	železo
H <sub>2</sub> O	voda
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kyselina sírová
Mg	hořčík
Mn	mangan
NaOH	hydroxid sodný
Ni	nikl
Ni(OH) <sub>2</sub>	hydroxid nikelnatý
Ni <sup>+</sup>	niklnatý kationt
NiF <sub>2</sub>	fluorid nikelnatý
OH <sup>-</sup>	hydroxidový aniont
PTFE	polytetrafluorethylen
Si	křemík
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sírový aniont
TEA	triethanolamin
Zn	zinek

## OBSAH

1.	Princip anodické oxidace.....	1
2.	Technologie anodické oxidace .....	2
3.	Klasifikace metod anodické oxidace .....	4
3.1.	Metoda kyseliny sírové .....	4
3.2.	Tvrdá anodická oxidace.....	4
3.3.	Metoda kyseliny chromové .....	5
4.	Princip růstu oxidické vrstvy.....	5
5.	Vliv technologických podmínek na vlastnosti oxidické vrstvy .....	7
5.1.	Substrát.....	8
5.2.	Předúprava povrchu.....	8
5.2.1.	Mechanické předúpravy .....	9
5.2.2.	Chemická předúprava.....	9
6.	Utěsnění oxidických vrstev .....	12
6.1.	Fyzikální utěsnění.....	13
6.2.	Chemické utěsnění .....	13
6.2.1.	Sealing za horka .....	14
6.2.2.	Sealing za horka v roztocích kovových solí.....	16
6.2.3.	Sealing za horka s přídavkem TEA .....	17
6.2.4.	Sealing za studena .....	18
6.2.5.	Sealing za středních teplot.....	22
6.2.6.	Sealing v kyselině stearové .....	22
7.	Zkoušky utěsnění oxidických vrstev .....	23
7.1.	Zkouška štěpením.....	23
7.1.1.	Kyselina chromová/fosforečná.....	23
7.1.2.	Okyselený roztok siřičitanu sodného.....	24
7.1.3.	Roztok kyseliny octové a octanu sodného.....	25
7.2.	Barevný test (dye spot test) .....	25
7.3.	Zkouška zdánlivé admitance .....	26
8.	Experimentální část .....	28
8.1.	Cíle a hypotézy .....	28
9.	Tvorba vzorků .....	28
9.1.	Použité vybavení .....	29
9.2.	Složení lázní .....	29
9.3.	Pracovní postup .....	29



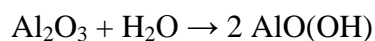
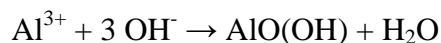
9.4.	Výroba metalografických výbrusů .....	31
10.	Testování vzorků .....	32
10.1.	Použitá měřicí zařízení .....	32
10.1.1.	PosiTector 6000.....	32
10.1.2.	Drsnoměr Mitutoyo Surftest SJ-201 .....	33
10.1.3.	Digitální váhy Explorer Pro.....	33
10.1.4.	Tribometr TOP3 .....	34
10.1.5.	Mikroskop AxioObserver D1m.....	35
10.2.	Vyhodnocení naměřených hodnot.....	35
10.2.1.	Vzhled vzorků .....	35
10.2.2.	Tloušťka anodické vrstvy .....	36
10.2.3.	Otěruvzdornost a koeficienty tření .....	37
10.2.4.	Chemická odolnost .....	39
10.2.5.	Drsnost povrchu .....	40
10.2.6.	Struktura povrchu a vrstvy na metalografických výbrusech .....	41
11.	Technicko-ekonomické zhodnocení.....	41
11.1.	UKS .....	41
11.2.	HNA .....	42
11.3.	Studené utěsnění.....	43
11.4.	Horké utěsnění.....	43
12.	Závěr.....	44
13.	Seznam obrázků .....	45
14.	Seznam tabulek .....	46
15.	Seznam použité literatury .....	47
16.	Seznam příloh.....	50

## 1. Princip anodické oxidace

Anodická oxidace (také anodizace, elektrolytická oxidace nebo eloxování) je elektrochemická úprava povrchu, kterou lze aplikovat na hliník, titan nebo jiné materiály. Jejím prostřednictvím lze dosáhnout mnohonásobného zvýšení tvrdosti povrchu, korozivzdornosti, odolnosti proti otěru. Používá se také jako základ pro lakování nebo v kombinaci s barvením vytvořené vrstvy bývá také často využívána k dekorativním účelům.

Anodizací je simulováno přirozené chování některých kovů při jejich vystavení vnějším vlivům (zejména vzdušnému kyslíku a vlhkosti). Jedná se o tzv. pasivaci, kdy materiál na povrchu vytváří velmi tenkou stabilní nepropustnou vrstvu oxidů, která chrání materiál před další korozí. Níže jsou popsány děje probíhající na hliníku v nesimulovaném prostředí.

Již během několika vteřin dojde na povrchu čistého hliníku oxidací ze vzdušného kyslíku k vytvoření cca 0,001  $\mu\text{m}$  silné vrstvy skládající se zejména z  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ta je při vystavení vzdušné vlhkosti hydratována, přeměňuje se na  $\text{AlO}(\text{OH})$  a  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ .  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  se vlivem další hydratace přeměňuje na amorfni hydroxid hlinitý,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Tyto chemické procesy probíhají podle níže uvedených rovnic:



Výsledkem je dvouvrstvá struktura, která během několika měsíců může dosáhnout tloušťky okolo 0,5  $\mu\text{m}$ . Vnější vrstva je tvořena směsí  $\text{AlO}(\text{OH})\text{-Al}(\text{OH})_3$ , je porézní, s nízkou korozní odolností a malou soudržností. Vnitřní, tzv. bariérová vrstva se sestává zejména z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s malým množstvím  $\text{AlO}(\text{OH})$ , je spojitá, korozivzdorná a nerozpustná v roztocích s pH 4 až 9. Nižší hodnoty pH způsobují rozpouštění  $\text{Al}^{3+}$ . Celková struktura není mechanicky odolná.

Tento jev je simulován ponořením eloxovaného předmětu do elektrolytu, kde je připojen jako anoda na zdroj stejnosměrného proudu. Elektrolyt je nejčastěji roztok kyseliny. Lze použít kyselinu sírovou, boritou, fosforečnou, chromovou nebo oxalovou. Užití některých z nich je ale z důvodů toxicity, nestálosti, ceny nebo dostupnosti spíše nevýhodné. Katoda by měla mít minimálně 3× větší povrch než eloxovaný díl a měla by od něj

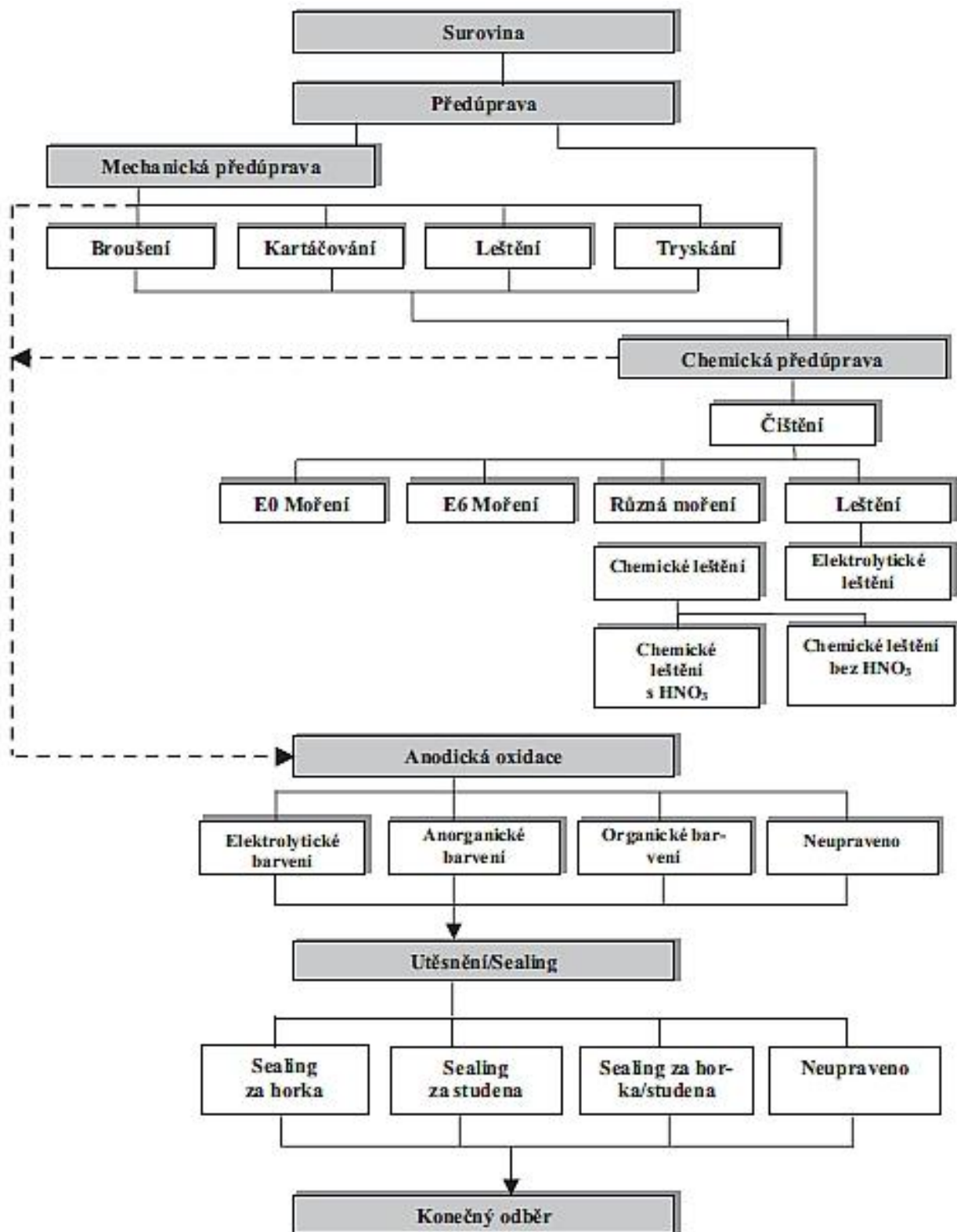
být rovnoměrně vzdálena. Materiál katody se může pro jednotlivé typy elektrolytu lišit, obvykle to však bývá hliník EN AW 6101 nebo olovo.

Výsledná tloušťka a vlastnosti ochranného filmu závisí na použité proudové hustotě, materiálu (substrátu), elektrolytu, jeho teplotě a předúpravě povrchu, anodizačním napětí. Tloušťka bariérové vrstvy je úměrná použitému anodizačnímu napětí, zhruba  $1,4 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ , nikdy však nedosáhne větší tloušťky než  $1 \text{ } \mu\text{m}$ . Tloušťka vnější porézní vrstvy při použití elektrolytu z kyseliny sírové je až  $25 \text{ } \mu\text{m}$  s rychlostí růstu  $1 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  při proudové hustotě  $250 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ . Vzniklá vrstva je pevně propojena se substrátem a vzhledem k jejímu chemickému složení je také velmi tvrdá (275–325 HV). [1, 2, 3, 4, 26, 31]

## **2. Technologie anodické oxidace**

Výše byl popsán princip tvorby oxidické vrstvy, v praxi je však úprava povrchu anodickou oxidací mnohastupňový proces zahrnující řadu technologických postupů. Dodržování sledu operací a respektování technologických požadavků jsou nutnými podmínkami pro dosažení požadované kvality povrchu.

Existuje několik technologických postupů, kde některá jsou vhodnější pro různá konstrukční řešení nebo požadovaný vzhled povrchu. Na obr. 1 jsou znázorněny možné postupy. [4]



Obr. 1 Technologický postup anodické oxidace [4]

### 3. Klasifikace metod anodické oxidace

#### 3.1. Metoda kyseliny sírové

Jedná se o nejrozšířenější metodu z výše zmíněných, bývá také označována jako standardní metoda, v zahraničí je označována jako Typ II. Nespornými výhodami je dostupnost a cena chemikálií, nízké provozní napětí, nízká spotřeba energie a vysoká provozní spolehlivost.

Elektrolytem je vodný roztok kyseliny sírové o koncentraci  $180\text{--}200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ , používá se stejnosměrný proud. Tato metoda se nazývá GS a v tab. 1 je popsána její specifikace.

Tab. 1 - Specifikace metody GS [4]

<b>Napětí [V]</b>	13–20
<b>Proudová hustota [<math>\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}</math>]</b>	1,2–2,0
<b>Teplota [<math>^{\circ}\text{C}</math>]</b>	18–21
<b>Vlastní barva vrstvy</b>	žádná
<b>Možnost barvení</b>	ano

Vyšší tvrdosti a celistvosti vrstvy můžeme dosáhnout přidáním kyseliny šťavelové do elektrolytu. Tato metoda se pak nazývá GSX a v tab. 2 je popsána její specifikace. [4, 26]

Tab. 2 - Specifikace metody GSX [4]

<b>Napětí [V]</b>	20–25
<b>Proudová hustota [<math>\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}</math>]</b>	1,2 - 2,0
<b>Teplota [<math>^{\circ}\text{C}</math>]</b>	20–25
<b>Vlastní barva vrstvy</b>	žádná
<b>Možnost barvení</b>	ano

#### 3.2. Tvrdá anodická oxidace

Tato metoda je v zahraničí označována jako Typ III. Pokud se teplota elektrolytu sníží na teplotu okolo  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , sníží se tím rychlost rozpouštění vrstvy oxidu hlinitého a umožní se tak vytvoření silnější vrstvy oxidu. Při použití vyššího napětí (48–90 V) se oxidická vrstva

stává výrazně otěruvzdornější a tvrdší, než při ostatních metodách pracujících za vyšší teploty při napětí do 25 V (dekorativní elox).

Vytvořená vrstvá má světle až tmavě šedou barvu. Barvení se příliš často neaplikuje, protože vytváří nejednotlivý vzhled.

Jako elektrolyt se nejčastěji používá vodný roztok kyseliny sírové v koncentraci 180–200 g · l<sup>-1</sup>. Na některé slitiny hliníku obsahující více než 5 % mědi nebo 8 % křemíku je velice obtížné aplikovat tvrdou anodickou oxidaci. Tento problém může pomoci vyřešit například přidání kyseliny oxalové nebo glykolové do elektrolytu, jejich přidání také může zlepšit vzhled při barvení. [19, 27, 28, 29]

### **3.3. Metoda kyseliny chromové**

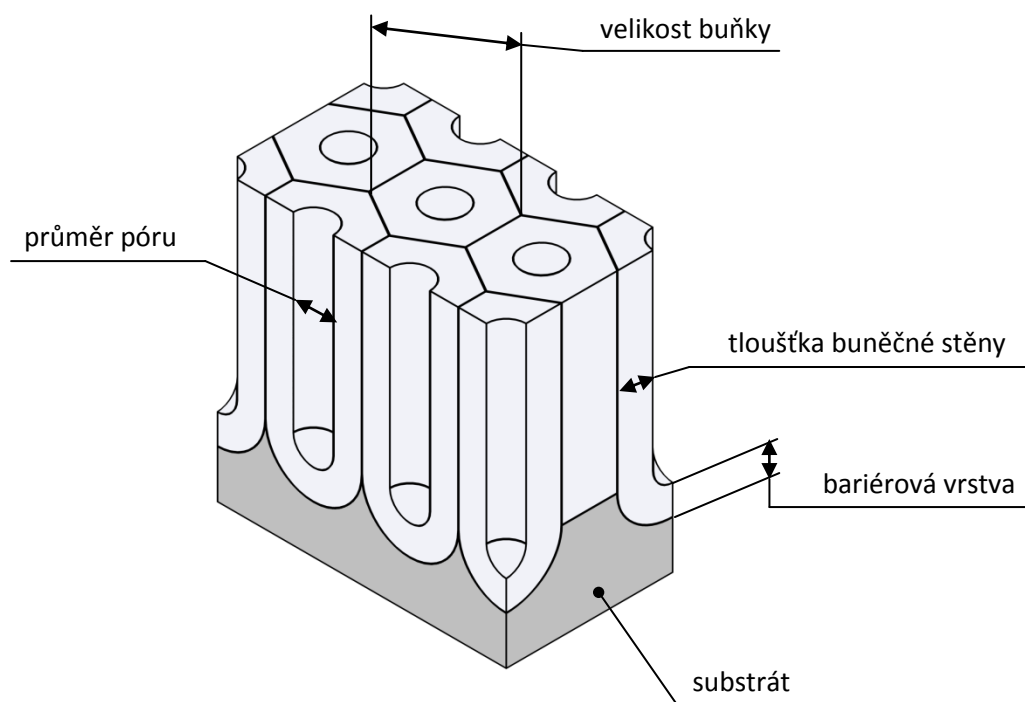
Tato metoda se nazývá také Bengough-Stuart nebo Typ I. Nejčastěji je aplikována v letectví, například na podvozcích, které jsou zatěžované velkým napětím.

Elektrolyt je vodný roztok kyseliny chromové, běžně se používají koncentrace 3 a 10 % hmotnosti. Pracovní teplota elektrolytu s nižší koncentrací je 40 °C. Vytváří se tenčí oxidická vrstva, která je tvrdší a kompaktnější, než při vyšší koncentraci. Při vyšší koncentraci kyseliny chromové je pracovní teplota elektrolytu 54 °C. Proudová hustota se užívá okolo 0,32 A · dm<sup>-2</sup>.

Při použití kyseliny chromové se používá katoda z nerezové oceli s plochou 5× větší, než je plocha eloxované součásti. [29]

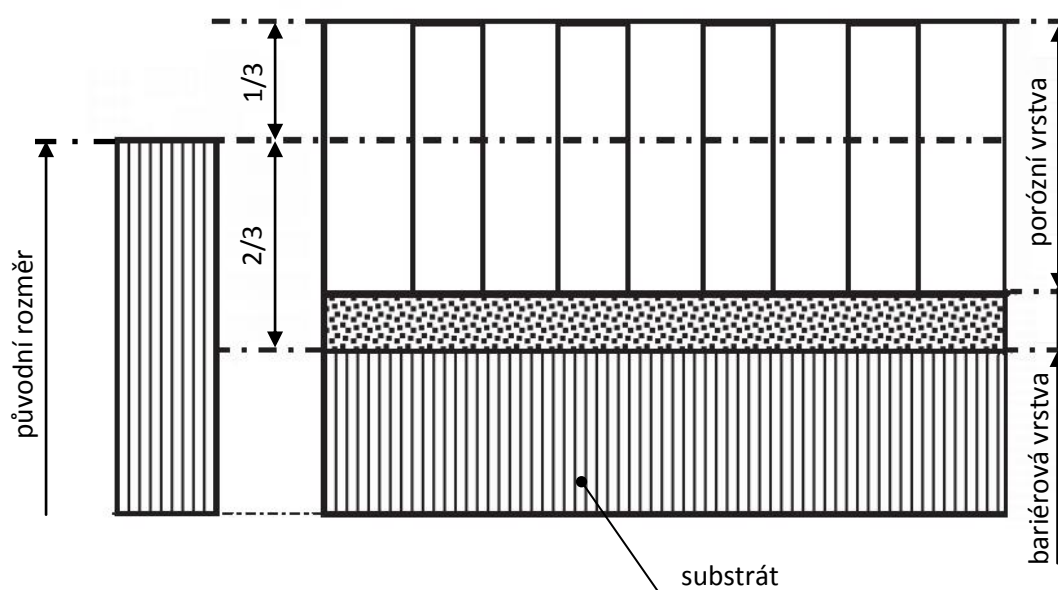
## **4. Princip růstu oxidické vrstvy**

Při procesu anodické oxidace dochází zároveň k růstu anodické vrstvy a jejímu rozkladu vlivem kyselosti lázně. Vzniklou vrstvu tvoří šestiúhelníkové sloupce oxidů, tzv. buňky. Každý z těchto sloupců obsahuje jeden centrálně středěný pór sahající až k bariérové vrstvě. Tato poréznost umožňuje následnou integraci jiných složek (nejčastěji jsou póry vyplňovány barvou, ale bývá použit také teflon nebo grafit), které mění vzhled nebo fyzikální vlastnosti vrstvy. Názorné schéma je na obr. 2. Tloušťka oxidické vrstvy je při eloxování v roztoku kyseliny sírové nejdůležitější faktor ovlivňující korozivzdornost.

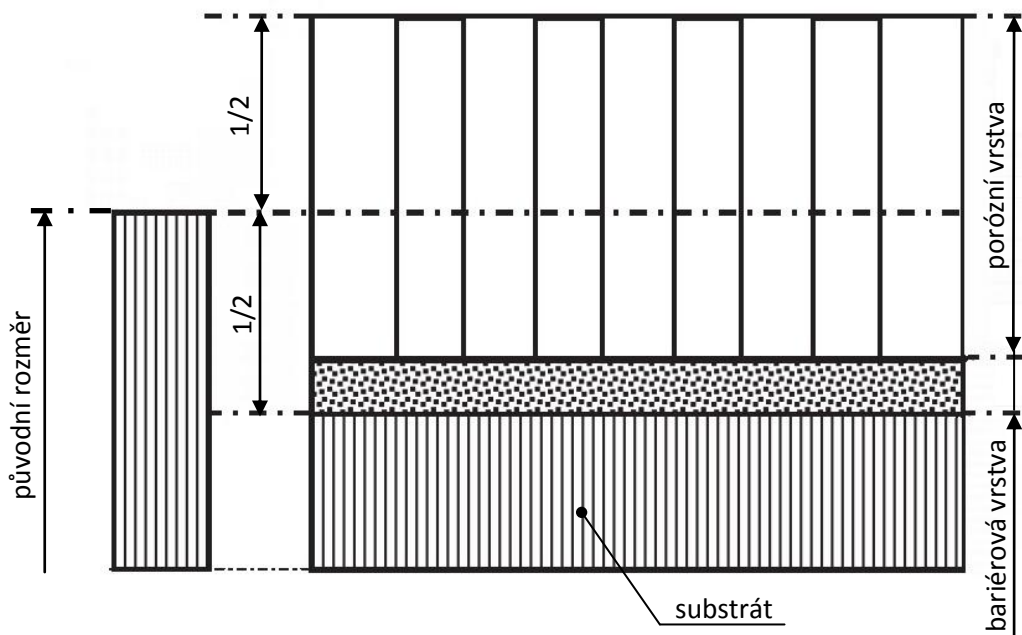


Obr. 2 Model oxidické vrstvy dle Keller-Hunter

Vzhledem k současně probíhajícímu rozkladu a růstu vrstvy dochází k tomu, že se rozměry předmětu při dekorativním eloxu zvětší o  $1/3$  celkové tloušťky oxidické vrstvy a při tvrdém eloxu o  $1/2$ . Při anodizaci dílů s vysokými nároky na přesnost funkčních rozměrů je tedy nutné počítat s jejich zvětšením. [4]



Obr. 3 Schéma růstu oxidické vrstvy při dekorativním eloxu



Obr. 4 Schéma růstu oxidické vrstvy při tvrdém eloxu [27]

Tab. 3 - Srovnání dosahovaných tloušťek oxidických vrstev [4]

	Tloušťka vrstvy [μm]	
	Běžná minimální	Maximální dosažitelná
Přírodní oxidická vrstva - suchý vzduch	0,001	0,01
Přírodní oxidická vrstva - 1–2 roky pod vlivem podnebí	0,1	0,5
Vytvořeno vařící vodou nebo parou (böhmit)	0,2	2
Chemické chromátování	1	2
Anodická oxidace v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - základ pro lakování	3	5
Anodická oxidace v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - vrstva na ochranu před korozí	5	40
Tvrdá anodická oxidace	25	200

## 5. Vliv technologických podmínek na vlastnosti oxidické vrstvy

Jak bylo již zmíněno v kapitole 1, vlastnosti oxidické vrstvy jsou ovlivněny celou řadou faktorů. Nejdůležitější z nich jsou rozvedeny níže.



## 5.1. Substrát

V praxi se dá anodická oxidace aplikovat na jakýkoliv hliníkový materiál. Legující prvky ovlivňují zejména vzhled, ale také fyzikální vlastnosti vzniklé vrstvy. Normou DIN 17611 jsou na základě kvality rozlišovány povrchy funkční a povrchy dekorativní.

V tabulce 4 je uvedeno několik hlavních příměsí hliníku ovlivňujících vzhled a vlastnosti oxidické vrstvy a jejich vliv.

Tab. 4 - Vliv příměsí na vlastnosti oxidické vrstvy

Příměs	Vliv na oxidickou vrstvu
Hořčík (Mg)	Obsah > 3 % obj. → zakalení vrstvy
Mangan (Mn)	Obsah 0,1–0,3 % obj. → žloutnutí vrstvy Obsah 0,3–1 % → šedivé, hnědé, prošedivělé vrstvy
Křemík (Si)	Obsah > 0,7 % obj → šedivé zbarvení; u čistých hliníků možné zakalení oxidické vrstvy Obsah 0,7–10 % → intenzivnější tmavé zbarvení Obsah > 10 % obj. → šedé až černé zbarvení
Měď (Cu)	Obsah > 0,2 % obj. → špatné protikorozní vlastnosti, měkké vrstvy s šedivým/hnědým zbarvením
Zinek (Zn)	Obsah do 5 % obj. → mírné snížení tvrdosti vrstvy
Železo (Fe)	Obsah > 0,5 % obj. → zakalení vrstvy
Chrom (Cr)	Obsah > 0,1 % obj. → žloutnutí vrstvy

Pokud je požadováno dosažení konkrétního vzhledu (zvláště v kombinaci s barvením vrstvy), je vhodné volit materiál s takovým složením, aby ovlivnění legurou bylo minimální, nebo alespoň v dovolených mezích. [4]

## 5.2. Předúprava povrchu

Předúprava povrchu je velice významný faktor, který ovlivňuje výsledky anodické oxidace. Druhy předúprav hliníkových povrchů jsou definovány normou DIN 17611. [4]

Tab. 5 - Označování předúprav povrchu dle DIN 17611 [23]

Zkratka	Předúprava
E0	bez mechanické předúpravy
E1	broušeno
E2	kartáčováno
E3	leštěno
E4	broušeno a kartáčováno
E5	broušeno a leštěno
E6	chemicky (matně) mořeno

### 5.2.1. Mechanické předúpravy

Mechanické předúpravy nacházejí největší zastoupení v automobilovém průmyslu.

Tab. 6 - Shrnutí vlastností mechanických předúprav

Předúprava	Vzhled povrchu	Odstranění povrchových vad	Nevýhody	Poznámka
E1	stejněmatně matný	velmi dobré	jsou vidět stopy po broušení	základ pro další mechanickou předúpravu
E2	kovově lesklý/matný	částečné	jsou vidět stopy po kartáčování	-
E3	velmi pěkný, stejněmatně lesklý	neodstraní se	na profilech mohou být vidět obrysy	-
E4	stejněmatně světlý	velmi dobré	-	-
E5	velmi pěkný, hladký, stejněmatně lesklý	velmi dobré	-	-

### 5.2.2. Chemická předúprava

Chemických předúprav se nejčasteji využívá ve stavebnictví, ale díky jejich vývoji často nahrazují i předúpravy mechanické. Mohou být děleny podle funkčního způsobu působení a cílů úpravy povrchu. V zásadě se rozlišují dvě skupiny:

- čištění a odmaštění bez výrazných změn povrchu,
- metody odstraňující zčást povrchu (moření, leptání, leštění aj.) [4]

### 5.2.2.1. Čištění a odmaštění

Tento proces zahrnuje kompletní očištění povrchu a to nejen od mastnot, ale také od mechanických nečistot, jako jsou prach nebo ulpělé zbytky materiálu po obrábění. Čištění je souborem procesů, při kterých dochází k mnoha fyzikálním a fyzikálně-chemickým reakcím.

V současnosti se používají dva typy čisticích přípravků - emulgující a deemulgující. V obou případech se aplikují ponořením dílu na daný čas do jejich roztoku.

Emulgující přípravky mají vysokou rozpouštěcí schopnost pro širokou škálu znečištění a mastnoty. Pracují na principu absorbování mastnoty a mají omezenou kapacitu, cca  $40\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  dle použitého přípravku. Po dosažení maximálního nasycení musí roztok být vyměněn.

Deemulgující přípravky odlučují vrstvu oleje od povrchu předmětu a ten je vyplavován na povrch. Za pomoci vhodné technologie může být olej z povrchu odebrán. Čisticí roztok degraduje velmi pomalu, proto má dlouhou životnost a v průběhu času působí rovnoměrně. [4]

### 5.2.2.2. Moření

Moření umožňuje odstranění lité a válcované vrstvy nebo také odstranění přírodní oxidické vrstvy a korozních produktů. Před mořením je třeba povrch řádně mechanicky očistit od hrubých nečistot, aby působení mořicí lázně bylo rovnoměrné. Účinek mořidla ovlivňuje jeho složení, složení materiálu, doba moření a teplota mořicí lázně. Hliník po moření získá většinou matně bílý až hedvábně lesklý vzhled.

V oblasti anodizace jsou rozlišovány dva druhy moření:

- E0 - moření,
- E6 - moření.

V tabulce 7 jsou uvedeny parametry obou mořicích lázní.

Tab. 7 - Parametry mořících lázní [4]

Typ moření	NaOH [g · l <sup>-1</sup> ]	Hliník [g · l <sup>-1</sup> ]	Teplota [°C]	Obsah aditiv	Doba moření [min]	Materiálová charakteristika - rychlost koroze [g · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ]
E0	30–40	max. 40	40–50	ano	2–10	400–800
E6	40–70	120–170	55–70	ano	12–20	200–500

### **E0 - moření**

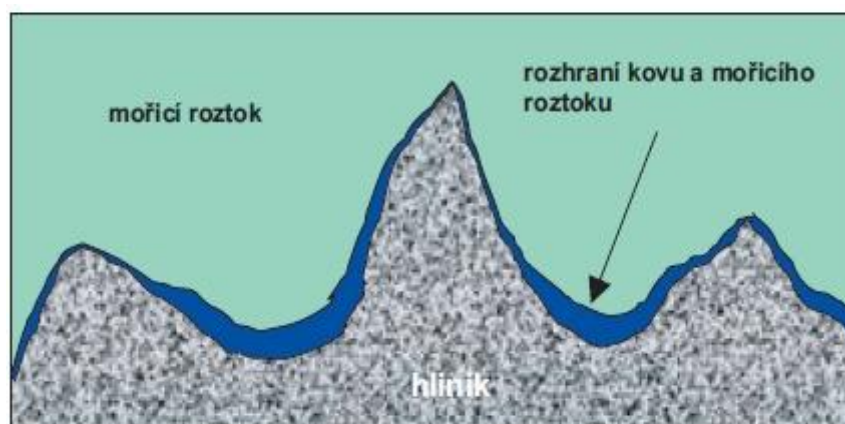
Definice dle DIN 17611 zní: „Úprava povrchu před anodickou oxidací, přičemž se povrch bez další předúpravy odmastí a dezoxiduje. Mechanické nečistoty na povrchu, např. otisky a škrábance, zůstanou vidět. Koroze neodstraněná před úpravou, může být po úpravě vidět.“

Tento typ moření je používán k odstranění oxidických sloučenin, v praxi hlavně k odstranění oxidické vrstvy z dílů, kde byla vrstva špatně vytvořena. Při moření dochází k tzv. tvorbě kamenů, srážení hlinitanu nebo hydroxidu hlinitého. Proto se přidávají glukonáty, aby se této skutečnosti zabránilo. [4]

### **E6 - moření**

Definice dle DIN 17611 zní: „Po odmaštění a následném moření speciálními alkalickými mořícími roztoky získá povrch hedvábně matný, nebo matný lesk. Mechanické nedostatky na povrchu se vyrovnají, ale neodstraní se úplně. Účinky koroze na kovovém povrchu mohou být po moření vidět.“

Tento typ moření se aplikuje k odstranění hran mikroprofilů. Princip vyrovnání reliéfu je následující: Roztok obsahuje vysoké množství hliníku a volného hydroxidu. Hliník a hydroxid jsou vůči sobě v konstantním poměru. V prohlubních reliéfu jsou přítomny speciální přísady a zároveň je zde vysoká koncentrace hliníku. To zpomaluje reakci mořidla se substrátem, zatímco výstupky jsou odmořovány rychleji, jak je znázorněno na obr. 4.



Obr. 5 Princip působení mořícího roztoku E6 [4]

S pomocí aditiv je zabráněno tvorbě kalu, který znehodnocuje lázeň. Tato mořidla bývají označována jako „dlouhodobá“, jelikož při správné údržbě je možné je bez výměny používat teoreticky po neomezenou dobu. Stabilita lázně je ale podmíněna striktním dodržováním předepsaných hodnot (teplota, obsah hydroxidu aj.). [4]

### 5.2.2.3. Dezoxidace

Velice důležitým krokem přípravy k anodické oxidaci je dezoxidace povrchu, jinak také vyjasnění. Tento proces je způsobuje následující:

- neutralizace alkalických zbytků na povrchu,
- odstranění nerozpustných slitinových produktů vzniklých při alkalickém odmaštění,
- aktivace povrchu pro anodickou oxidaci.

V minulosti se k dezoxidaci využíval roztok kyseliny dusičné, která ale způsobovala znečišťování odpadních vod. V současnosti se k dezoxidaci využívá použitý elektrolyt z kyseliny sírové s přidavkem speciálních aditiv nebo přípravky od různých výrobců. [4, 11]

## 6. Utěsnění oxidických vrstev

Nedílnou součástí procesu úpravy povrchu pomocí anodické oxidace je utěsnění oxidické vrstvy, mezinárodně nazýváno sealing. Při utěsnění dochází k uzavření pórů

v oxidickém filmu. Utěsněním se sníží reaktivita oxidické vrstvy a případným příměsím zapuštěným do póru je zabráněno v jejich uniknutí. Zároveň je také zvýšena odolnost barvených vrstev proti světlu a povětrnostním podmínkám. Za korozní a mechanickou odolnost je tedy zodpovědný právě kvalitní sealing. [4]

Utěsnění můžeme dle principu působení rozlišit na fyzikální a chemické.

### **6.1. Fyzikální utěsnění**

Tento způsob utěsnění funguje na principu fyzického zablokování pórů. Je využíváno široké spektrum organických materiálů, které zlepšují vlastnosti povrchu, např. utěsněním v grafito-olejové suspenzi se dosáhne samomaznosti.

Tato metoda nesnižuje tvrdost ani ořezvzdornost povrchu. Nevýhodou je, že některé fyzicky těsnící materiály degradují vlivem rozpouštědel přítomných v okolí nebo se postupně vytrácí při vystavení povrchu povětrnostním podmínkám. Rovněž také jejich aplikace ve větší míře může být příliš komplikovaná. [3]

Další příklady materiálů pro fyzikální utěsnění:

- směs pryskyřice a PTFE,
- silikon,
- lak.

### **6.2. Chemické utěsnění**

Chemické utěsňování je komerčně nejrozšířenější metoda. Při jeho aplikaci dochází k reakcím v oxidické vrstvě a vzniklé produkty blokují póry a tak výrazně zpomalují působení korozních činidel nebo zabraňují unikání barviv nebo jiných složek uzavřených v pórech.

Existuje mnoho metod utěsnění oxidických vrstev, níže jsou uvedeny nejznámější z nich:

- utěsnění v horké vodě při min. 97 °C (Sealing za horka);
- utěsnění v roztocích kovových solí při teplotách vyšších než 96 °C (Sealing za horka v roztocích kovových solí, dále pouze HNA);

- utěsnění za teplot 82–88 °C (Sealing za středních teplot);
- utěsnění v roztocích kovových solí při teplotě 28–32 °C (Sealing za studena);
- utěsnění v roztocích dichromanů při teplotě 90–95 °C.

Některé zdroje také zkoumají méně obvyklé způsoby utěsnění, jako například horké utěsnění s přidavkem triethanolaminu nebo utěsnění v kyselině stearové (dále pouze UKS). [4, 5, 6]

### 6.2.1. Sealing za horka

Jedná se o nejstarší a nejjednodušší způsob chemického utěsnění oxidické vrstvy. Mechanické vlastnosti se zlepší zhruba o 20 % a chemická odolnost v kyselém prostředí je relativně dobrá. [18, 30]

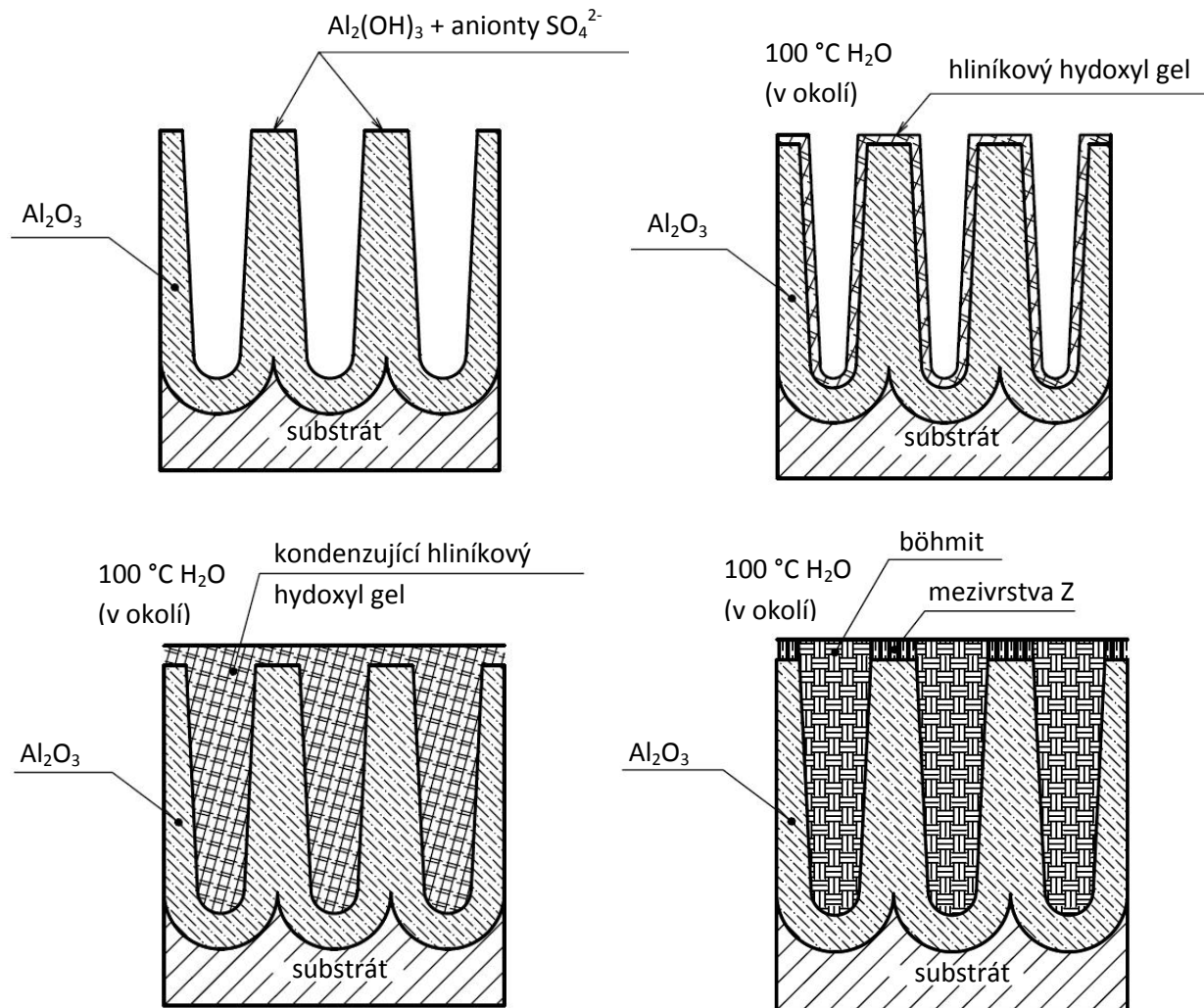
Póry obsahují vodu, která během teplot nepřesahujících 60 °C nijak s oxidickou vrstvou nereaguje. Při teplotách 60–70 °C dochází k hydrataci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a ten se přeměňuje na amorfni bayerit,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ . Nad 70 °C dochází k přeměně na krystalický böhmit,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \times \text{H}_2\text{O}$ .

Neutěsněná vrstva je na povrchu buněk tvořena  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a kyselými  $\text{SO}_4^{2-}$  anionty. Za působení teploty utěšňovací lázně (97–100 °C) dochází uvnitř pórů k vysrážení hliníkových hydroxyl gelů (směs bayeritu a böhmitu), kdy se reakce účastní voda přítomná na povrchu pórů. Po zaplnění pórů gelem dochází ke kondenzaci gelu, kdy v gelu obsažená voda difunduje zpět do pórů a do amorfniho  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a zároveň anionty  $\text{SO}_4^{2-}$  difundují z pórů do utěšňovacího roztoku. Zkondenzovaný gel krystalizuje na stabilní böhmit.

Procesy, které probíhají uvnitř pórů, také probíhají na povrchu oxidické vrstvy. Vzhledem k tomu, že není gelu fyzicky bráněno v jeho tvorbě, je růst a přeměna podstatně rychlejší. Tato mezivrstva je nazývána „Z“ a její chemické složení je totožné s reakčními produkty v pórech.

Mezivrstva Z se projevuje jako bílý práškovitý povlak, který na povrchu vytváří bílošedé skvrny. Zejména na barvených površích narušuje vzhled a je vhodné ho odstranit. To se dá provést bezprostředním oplachem po utěsnění nebo použitím speciálních aditiv sealingové lázně (sloučeniny polyhydroxylů, fosforečnanů a kyseliny oxouhličité). Pokud

se oplach neprovede ihned po sealingu, není téměř možné tento povlak stoprocentně odstranit. [4, 7]



Obr. 6 Schéma mechanismu horkého utěsnění [4]

### Pracovní parametry lázně

Lázeň je tvořena demineralizovanou nebo deionizovanou vodou. Během sealingu musí být její pH udrženo v rozmezí 5,6–6. Při jiných hodnotách dochází k narušení vrstvy a může dojít až k jejímu zničení. Pokud se do lázně dostane kyselina z elektrolytu, dojde ke snížení pH, proto je po eloxu nutné provést řádný oplach eloxovaného dílu. Hodnota pH se obvykle reguluje kyselinou octovou a roztokem amoniaku. Osvědčený je také přídavek



octanu amonného a v množství  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  vede ke stabilizaci pH lázně a zvýšení její životnosti. Rovněž také aditiva užívaná k zabránění tvorby bílých povlaků dokáží zmírnit vliv kyseliny a regulovat hodnotu pH na optimální hodnotě 5,8. Během provozu se ale stále musí hodnota pH kontrolovat. [1, 4, 12]

Teplota lázně kvůli výše zmíněným důvodům musí být udržována na teplotě vyšší než  $97 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Doba utěšňování je přímo úměrná tloušťce oxidické vrstvy a to tři až čtyři minuty na jeden  $\mu\text{m}$  tloušťky. [4, 7, 12]

### **6.2.2. Sealing za horka v roztocích kovových solí**

Princip horkého sealingu v roztocích kovových solí (dále pouze HNA - hot nickel acetate) je téměř totožný s horkým utěsněním v demineralizované/deionizované vodě. Kovové soli se vstřebávají do povrchu a/nebo reagují (hydrolyzují) uvnitř pórů za vzniku hydroxidů. Výsledkem je zlepšení efektu utěsnění, zejména při utěšňování vrstev barvených organickými barvivy, kde vytváří komplexní sloučeniny a tak významně snižují množství barvy, která se vyplavuje z pórů. Touto metodou se dá utěsnit zhruba 90 % všech organicky barvených povrchů. [4]

#### **Pracovní parametry lázně**

Parametry lázně a utěšňování jsou téměř totožné s horkým utěsněním:

- nejčastěji se používají soli na bázi šťavelanu niklu nebo kobaltu (koncentrace jsou doporučeny výrobcem přípravku),
- teplota musí být vyšší než  $96 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- pH lázně 5,6–6,0,
- expoziční doba je  $3 \text{ min} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ .

[4, 8]

### 6.2.3. Sealing za horka s přidavkem TEA

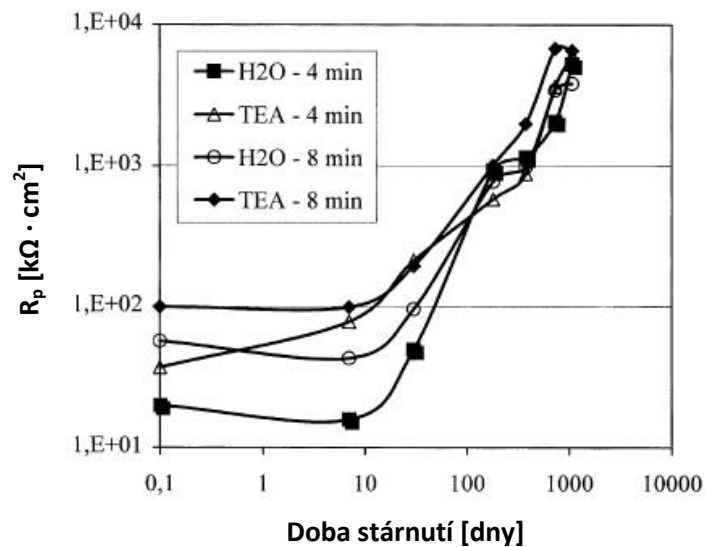
Horký sealing s přidavkem triethanolaminu (TEA) funguje na stejném principu jako samotný horký sealing. Mírný rozdíl je pouze v rychlosti průběhu hydratace v prvních minutách sealingu. Jelikož je lázeň s přidavkem TEA mající pH 9,7 zásaditá, urychluje rozpouštění oxidu hlinitého a TEA svojí chemickou strukturou urychluje srážení hydrátů v ústí pórů. V porovnání s některými dalšími alkoholy nebo amidy, a také při srovnání s lázní s upraveným pH na hodnotu 7,6, bylo dosaženo nejlepších výsledků s přidavkem TEA a pH lázně 9,7. To potvrzuje, že TEA ovlivňuje reakci specifickou chemickou strukturou a že zásaditost lázně pozitivně ovlivňuje proces utěšňování. [10]

Srovnání s horkým sealingem provedené pomocí měření elektrických vlastností oxidického filmu elektrochemickou impedanční spektroskopií. Jakožto samotná oxidická vrstva je nevodivá (respektive má velmi vysoký elektrický odpor), při jejím utěšnění dochází k dalšímu zvýšení rezistivity vnější ( $R_{p1}$ ) a vnitřní ( $R_{p2}$ ) části oxidické vrstvy díky jejich zesilování, vyšší elektrický odpor tedy můžeme brát jako kvalitněji utěšněnou vrstvu. Výsledky jsou uvedené v tabulce 8. [10]

Tab. 8 - Srovnání variant horkého utěšnění dle měrných elektrických odporů [10]

Doba expozice [min]	Složení lázně			
	Deionizovaná voda		Deionizovaná voda s TEA	
	$R_{p1}$ [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]	$R_{p2}$ [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]	$R_{p1}$ [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]	$R_{p2}$ [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]
1	-	-	5,5	12,1
5	5,5	25,4	24,0	66,8
10	8,7	43,4	51,8	135,0
20	16,4	37,4	94,4	141,0
45	65,4	108,0	193,0	202,0

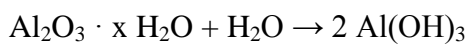
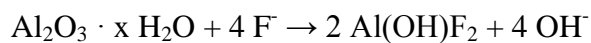
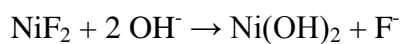
Měřením měrné rezistivity krátce utěšňovaných oxidických vrstev během jejího vystavení atmosférickým vlivům (stárnutí) však bylo zjištěno, že přidavek TEA pouze zvýší počáteční hodnotu elektrického odporu díky urychlenému srážení hydrátu v ústí pórů, pozdější růst odporu ale není nijak ovlivněn a jeho hodnoty končí na téměř stejných hodnotách. [10]

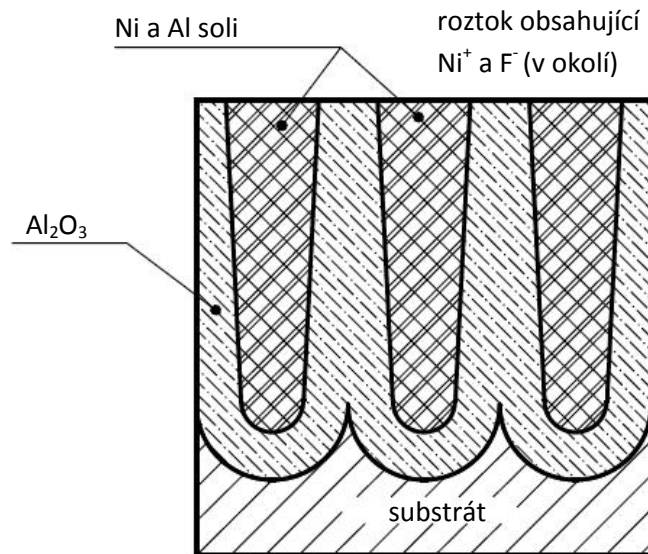


Obr. 7 Graf závislosti elektrického odporu oxidické vrstvy na jejím stáří [10]

#### 6.2.4. Sealing za studena

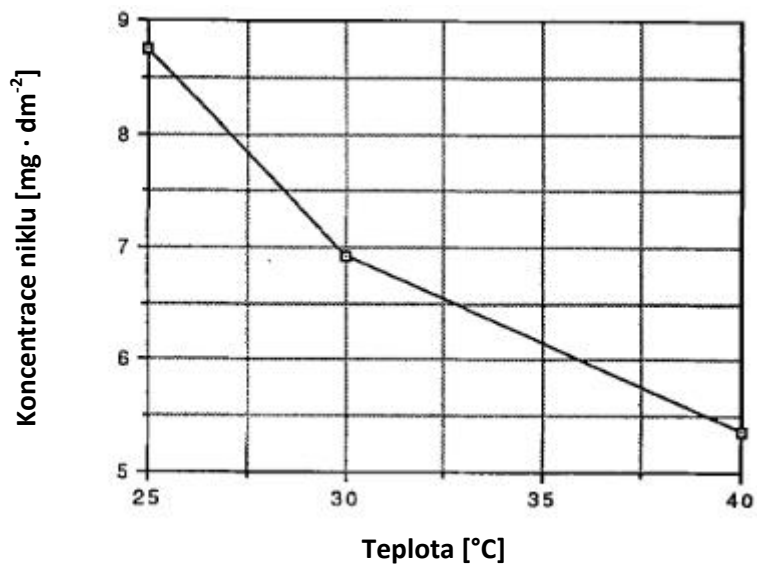
Při studeném sealingu nebo také studené impregnaci dochází k zaplnění pórů solemi niklu a hliníku. Vzhledem k nízké teplotě lázně nedochází k hydrataci vrstvy, ale dochází k tzv. utěsnění „vyplněním“ reakcemi podle Short a Morita:





Obr. 8 Schéma pórů studeného utěsnění [4]

S rostoucí teplotou lázně se zvyšuje i její pH, což vede k rychlejší hydrolyzaci niklu a tím i rychlejšímu ucpávání pórů. Rychlejší ucpání pórů omezí množství vysráženého niklu v pórech a to má přímý efekt na kvalitu utěsnění. Vyšší teplota lázně je tedy nevhodná v mnoha ohledech. Závislost obsahu niklu ve vrstvě na teplotě je zobrazena v grafu na obr. 8. [9]



Obr. 9 Závislost obsahu niklu na teplotě impregnační lázně [9]

Po vyndání produktu z lázně ještě probíhají chemické reakce a to ve dvou fázích. Během první dochází k rychlému „stárnutí“, kdy během prvních pěti hodin dochází ke stabilizaci (krystalizaci) sraženin hydroxidu/fluorid-hydroxidu nikelnatého. Poté by vrstva měla být schopná projít barevným testem dle ISO 2143 a zkouškou štepení ponořením do kyseliny fosforečné/chromité dle ISO 3210, přestože [18] uvádí, že chemická odolnost v kyselém prostředí roztoku NaCl je nedostačující. V druhé fázi dochází k pomalé hydrataci vrstvy, která douzavírá póry. Tato fáze může trvat 14–30 dní pro dosažení uspokojivého výsledku. Standardně se ale vrstva před zkouškami nechává stárnout 24 hodin.

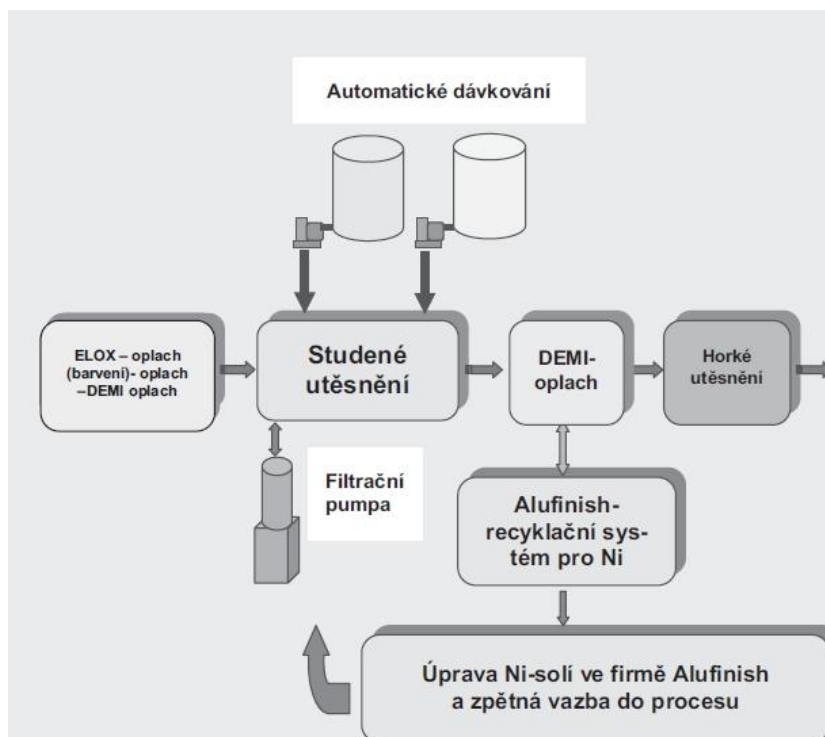
Oxidické vrstvy utěsněné za studena jsou vlivem vyšší tvrdosti více náchylné k tvorbě prasklin, které mají negativní vliv na korozní odolnost, proto bývá po utěsnění zařazeno „stárnutí v horké vodě“, nebo tzv. dvoustupňový sealing. Tyto procesy mají pozitivní vliv na elasticitu vrstvy. Stárnutí v horké vodě spočívá v ponoření produktu do další lázně s následujícími parametry:

Tab. 9 - Parametry lázně pro „stárnutí“ [4, 13]

Složení lázně	Koncentrace [g · l <sup>-1</sup> ]	Teplota [°C]	Doba expozice [min · μm <sup>-1</sup> ]
Vodný roztok síranu nikelnatého	5–10	60–80	0,8–1

Mezi sealingem a „stárnutím“ je bezpodmínečně nutný řádný oplach. Velkou nevýhodou této metody je zatížení odpadních vod relativně vysokou koncentrací niklových iontů. [4, 9, 11]

V posledních letech se proto používá spíše dvoustupňový sealing - tato metoda je kombinací horkého a studeného sealingu. Pozitiva studeného utěsnění je energetická nenáročnost a krátká doba zpracování, pro horké utěsnění to je vysoká elasticita vytvořených povlaků a dobré schnutí produktů. Pomocí technologie umožňující recyklaci oplachové vody se podařilo zatížení odpadních vod téměř úplně odstranit. Na obrázku 9 je schématicky znázorněn technologický postup firmy Alufinish. Vzhledem k rostoucí ceně energie je tato metoda stále více užívána. [4]



Obr. 10 Schéma dvoustupňového sealingu firmy Alufinish [4]

### Pracovní parametry lázně

Důležitými parametry lázně pro studené utěsnění je koncentrace iontů. Obsah niklových kationtů by měl být  $1,2\text{--}2,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  a fluoridových aniontů  $0,5\text{--}0,8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Koncentrace je stanovena na základě molárního poměru niklu a fluoru, ta by neměla přesáhnout poměr 1:2 (objemová koncentrace niklu musí být minimálně 1,55x vyšší). Pro vytvoření lázně se používá demineralizovaná voda, přísady a jejich množství se užívají v závislosti na výrobci a jeho doporučení. Pokud je použit roztok  $\text{NiF}_2$  bez aditiv, použije se v koncentraci 5 g/l. Důležité je také dobré míchání a průběžné filtrování lázně. Výkon filtru by měl být 0,5–1,0 násobek objemu utěšňovací lázně za hodinu. Při kvalitní údržbě lázně dosahuje její životnost až několika let. [4, 9]

Příliš vysoká teplota lázně kromě výše zmíněných jevů vede také k narušení oxidického filmu a vysrážení práškovité vrstvy na povrchu. Teplota by se měla pohybovat okolo  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , doporučuje se užití zařízení pro její udržování na konstantní hodnotě. [4, 9]

Hodnota pH by se měla pohybovat v rozmezí 6,0–6,5. Při nižších hodnotách než 5,5 nedochází k vysrážení fluoridu nikelnatého v pórech, při vyšších hodnotách než 6,5 naopak dochází ke srážení hydroxidu nikelnatého v roztoku. Pro regulaci pH

se nejčastěji užívá přípravků od výrobců a zředěný roztok amoniaku. V praxi se osvědčila automatická dávkovací zařízení.

Doba utěšňování se podle směrnic EURAS/EWAA8Quanolod musí pohybovat od  $0,8-1,2 \text{ min} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ .

### 6.2.5. Sealing za středních teplot

Sealing za středních teplot ( $82-88 \text{ }^\circ\text{C}$ ) je používán ve snaze zmírnit energetickou náročnost sealingu a zároveň dosahovat stejných výsledků jako při horkém utěšnění. Aby docházelo k požadované hydrataci vrstvy i za nižších teplot, jsou užívána různá aditiva. Při utěšňování elektrolyticky nebo organicky barvených vrstev kvůli užívaným aditivům stále vznikají závažné problémy se stabilitou barvy. Metoda je ale stále ve vývoji. [4]

### 6.2.6. Sealing v kyselině stearové

Užití organických kyselin k utěšňování je relativně nový způsob. Kyselina stearová za působení vyšší teploty reaguje s hliníkem nebo oxidem hlinitým a vytváří komplexní sloučeniny. Tento povrch je hydrofóbní a odolný vůči kyselému i zásaditému prostředí. Velkou výhodou této metody je biokompatibilita a netoxičita utěšňovací lázně, rovněž také zaceluje trhliny v porézním povlaku. [5, 6, 18]

#### Pracovní parametry lázně

Použití parametrů uvedených v tabulce 10 vede dle [18] k dosažení nejlepších výsledků. Porovnání bylo provedeno na základě tvorby pittingu, stability lázně a hmotnostní ztráty po utěšnění. Vzorčky byly vytvořeny z hliníku s vysokým obsahem křemíku, eloxovány metodou GS ( $170 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) při pokojové teplotě a proudové hustotě  $1,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . [18]

Tab. 10 - Parametry lázně pro utěšnění kyselinou stearovou [18]

Složení lázně	Koncentrace [%]	Teplota [ $^\circ\text{C}$ ]	Doba expozice [min]
Kyselina stearová (oktadekanova)	100	95	45

## 7. Zkoušky utěsnění oxidických vrstev

Zkouška utěsnění je velice důležitou součástí celé povrchové úpravy pomocí anodické oxidace. Ověření kvality utěsnění dá jistotu, že produkt bude mít požadované vlastnosti. Při hodnocení kvality utěsnění je důležité si uvědomit, že kvalita utěsnění přímo souvisí s vlastnostmi oxidické vrstvy, proto tedy zkouškou kvality utěsnění je jakákoliv zkouška, která prověřuje vlastnosti samotné oxidické vrstvy. [12]

Zkoušky utěsnění můžeme rozdělit do tří skupin:

- a) zkoumající vliv utěsnění na chemickou odolnost při vystavení povrchu danému agresivnímu prostředí;
- b) zkoumající adsorpci barviva nebo jiných chemikálií;
- c) zkoumající jednotlivé elektrické vlastnosti oxidického filmu.

### 7.1. Zkouška štěpením

Tato metoda bývá považována za jednu z nejpřesnějších a udává rozhodující výsledky hodnotící kvalitu utěsnění. Vzorek je nejprve zvážen s přesností na 0,1 mg a poté ponořen do roztoku kyseliny o přesně daném složení po specifický čas. Vyhodnocován je váhový úbytek po vyjmutí, opláchnutí a osušení vzorku. Kvalita utěsnění může být posouzena proto, že neutěsněná oxidická vrstva je v agresivním prostředí rychle rozpouštěna, zatímco utěsněná dokáže tomuto prostředí odolávat po delší dobu bez výrazných změn. [12, 14]

Nevýhodou je, že se jedná o destruktivní zkoušku a její provedení je relativně složité. Proto nebývá obvyklou rutinní zkouškou kvality utěsnění při běžné produkci. [4, 12]

#### 7.1.1. Kyselina chromová/fosforečná

Zkouška štěpením za použití těchto kyselin je specifikována normou ČSN EN ISO 3210. Rozlišují se dvě její metody:

- Metoda č. 1: zkouška se provede bez předcházející úpravy vzorku kyselinou - vhodná pro anodizované povrchy určené k dekorativním nebo ochranným účelům, nebo při nárocích na odolnost proti vzniku skvrn;



Metoda č. 2: zkouška se provede po předcházející úpravě vzorku kyselinou - vhodná pro anodizované povrchy určené k architektonickým účelům.

Tato metoda není použitelná pro [14]:

- tvrdé anodické vrstvy, které nejsou obvykle utěšňovány;
- vrstvy utěsněné pouze v roztocích dichromanu;
- vrstvy vytvořené v roztocích kyseliny chromové;
- vrstvy, jejichž úprava zajišťuje nesmáčivost vodou.

Tab. 11 - Parametry lázně pro metodu štěpení dle ISO 3210 [12, 14]

Přísada	Koncentrace	Expoziční doba [min]	Teplota [°C]	Povolený úbytek hmotnosti na jednotku plochy [mg · dm <sup>-2</sup> ]
Kyselina fosforečná	35 ml · l <sup>-1</sup>	15	38 ± 1	30
Oxid chromový	20 g · l <sup>-1</sup>			

Toto složení lázně nijak výrazně nerozpouští samotný hliník. Zkušební vzorky by měly mít rozměry takové, aby funkční povrch měl obsah 1 dm<sup>2</sup>, minimálně však 0,5 dm<sup>2</sup> a jejich hmotnost by neměla překročit 200 g. Roztoky, ve kterých bylo rozpuštěno více než 4,5 g · l<sup>-1</sup> oxidické vrstvy, se již dále nepoužívají. [12, 14]

Při použití metody č. 2 se vzorek nejprve na 10 min ponoří do (470 ± 15) g · l<sup>-1</sup> vodného roztoku kyseliny dusičné o teplotě 19 °C. [14]

### 7.1.2. Okyselený roztok siřičitanu sodného

V této metodě specifikované normou ISO 2932:1981 se používá lázeň vytvořená rozpuštěním siřičitanu sodného ve vodě v koncentraci 10 g · l<sup>-1</sup>. Poté se kyselinou octovou nastaví pH lázně na hodnotu 3,6–3,8, to odpovídá 20–40 ml · l<sup>-1</sup>. Následně se přidá 10–15 ml · l<sup>-1</sup> kyseliny sírové a tím se upraví pH na 2,5 při pokojové teplotě.

Před ponořením vzorku do této lázně se nejprve očistí a na deset minut ponoří do 50% kyseliny dusičné o teplotě 18–22 °C. Poté se opláchne, osuší, zváží a na dvacet minut ponoří do výše popsané lázně ohřáté na teplotu 90–92 °C. Je třeba dávat pozor, aby teplota

lázně nepřekročila 92 °C, jelikož při těchto teplotách dochází k rychlému rozkladu oxidu siřičitého. [12]

Norma ISO 2932:1981 ale byla v únoru roku 2002 zrušena, takže tuto metodu v současnosti nelze fakticky použít pro zhodnocení kvality utěsnění. [15]

### **7.1.3. Roztok kyseliny octové a octanu sodného**

Tento roztok je alternativou k okyselenému roztoku siřičitanu sodného a je také specifikován v normě ISO 2932:1981. Skládá se z 100 ml · l<sup>-1</sup> kyseliny octové a 0,5 g · l<sup>-1</sup> octanu sodného, který upravuje pH na 2,2–2,3. Vzorky se nejprve na deset minut ponoří do 50% kyseliny dusičné o teplotě 18–22 °C, poté se opláchnou, osuší a zváží s přesností na 0,1 mg. Následně se 15 minut vaří v roztoku kyseliny octové. Povoleno hmotnostní úbytek je 20 mg · dm<sup>-2</sup>. [12]

Jak bylo již zmíněno, norma ISO 2932:1981 již není platná, a to zejména kvůli vysoké citlivosti těchto metod na jejich provedení. [12, 15]

## **7.2. Barevný test (dye spot test)**

Normou ČSN EN ISO 2143 je definována zkouška, která stanovuje kvalitu utěsnění oxidické vrstvy na základně absorpce barviva porézní vrstvou.

Tato metoda není příliš vhodná pro oxidické vrstvy utěsněné v roztocích se solemi niklu nebo kobaltu nebo organických přísad. Není použitelná pro vrstvy:

- vytvořené na slitinách s obsahem mědi vyšším než 2 % nebo obsahem křemíku vyšším než 4 %;
- utěsněné v roztocích dichromanů;
- upravené naolejováním, navoskováním nebo lakováním;
- barvené tmavými odstíny;
- tenčí než 3 μm.

Odmaštěný povrch je nejprve podle metody A nebo B vystaven působení roztoku kyseliny sírové a fluoridu draselného nebo zředěné kyseliny fluorokřemičité. Jedna kapka

roztoku kyseliny je nanášena na vodorovný, čistý a suchý povrch vzorku a nechá se působit po dobu jedné minuty. Následně se opláchne a osuší. Na její místo se nanese kapka barviva a nechá se působit po dobu jedné minuty. Poté se omyje a dvacet sekund důkladně čistí látkou namočenou ve vodě a jemném abrazivu. Po této operaci se plocha opláchne a osuší. Zanechaná barevná stopa je porovnávána s tabulkou 12 a výsledky vyhodnoceny. [4, 12, 15]

Přesný popis použitých chemikálií je uveden v normě ISO 2143.

Tab. 12 - Tabulka k vyhodnocení kapkové zkoušky [15]

SANODYE BLUE 2LW	SANODAL RED B3LW	Intenzita zbarvení	Ztráta absorpční schopnosti
		5	žádná
		4	velmi slabá
		3	slabá
		2	střední
		1	silná
		0	úplná

### 7.3. Zkouška zdánlivé admitance

Tato metoda je velmi rychlá a nedestruktivní, proto je vhodná pro běžnou výrobní kontrolu. Provádí se po utěsnění na dále neupravovaných površích. Výsledky této zkoušky však mohou být ovlivněny utěšňovacími nebo barvicími přísadami či nečistotami a nemusí korespondovat s výsledky jiných zkoušek, proto je vhodné jednou za čas provést kontrolu pomocí zkoušky štěpením, která pro hodnocení používá referenční hodnoty.

Nelze vyhodnotit výsledky pro:

- součástí, na jejichž anodizovaném povrchu není rovinná plocha o průměru 20 mm;
- oxidické vrstvy tenčí než 3  $\mu\text{m}$ .

Detailní postup měření a zařízení potřebná k provedení zkoušky jsou specifikovány v normě ČSN EN ISO 2931. Výsledky jsou vyhodnocovány dle normy ČSN EN ISO 2360. [4, 12, 17, 20]

## 8. Experimentální část

### 8.1. Cíle a hypotézy

Cílem experimentální části bylo vytvořit vzorky s anodicky vytvořenou oxidickou vrstvou utěsněné horkým utěsněním, horkým utěsněním s přídavkem přípravku Anodal ASL® (ekvivalent HNA; viz příloha E), studeným utěsněním pomocí přípravku Anodal CS-3A® (ekvivalent NiF<sub>2</sub>; viz příloha F) a kyselinou stearovou, ověřit jejich mechanické a chemické vlastnosti a zhodnotit veškeré aspekty související se zmíněnými metodami utěsnění.

Předpoklady byly následující:

- neutěsněná vrstva by měla mít dobré mechanické vlastnosti, ale téměř žádnou chemickou odolnost;
- vzorky utěsněné horkým utěsněním by měly vykazovat o něco lepší mechanické vlastnosti než neutěsněná vrstva a dobrou chemickou odolnost;
- vzorky utěsněné HNA by měly mít stejné nebo lepší mechanické vlastnosti a lepší chemickou odolnost než vrstva utěsněná horkým sealingem;
- vzorky utěsněné za studena by měly mít výborné mechanické vlastnosti a zkouškou dle ISO 3210 by měla projít;
- vzorky utěsněné kyselinou stearovou by měly mít vzhledem k chemickému složení dobré kluzné vlastnosti a velmi dobrou chemickou odolnost v kyselém i zásaditém prostředí.

## 9. Tvorba vzorků

Oxidická vrstva byla vytvářena na vzorcích o rozměrech 135 × 50 × 3 mm vyrobených z hliníku EN AW 7075.

## 9.1. Použité vybavení

Tab. 13 - Seznam vybavení použitého k tvorbě vzorků

Zařízení	Počet [ks]
Polyethylenová vana s víkem 500 × 500 × 400 mm	4
Topné těleso ETA 2 kW	2
Polyethylenová nádoba 5 l	3
Polyethylenová nádoba zavírací 1,6 l	1
Vařič s regulací teploty	1
Smaltovaný hrnc 5 l	1
Laboratorní zdroj stejnosměrného proudu 30 V/10 A	1
Vodič se svorkami	2

## 9.2. Složení lázní

V tabulce 14 jsou uvedeny použité chemikálie, k jejich ředení byla použita demineralizovaná H<sub>2</sub>O.

Tab. 14 - Seznam a koncentrace chemikálií v lázních použitých k výrobě vzorků

Odmaštění	30 g · l <sup>-1</sup> Anodal DA-5
Moření	20 g · l <sup>-1</sup> Anodal EC-2 50 g · l <sup>-1</sup> NaOH
Vyjasnění	10 % obj. Anodal D-75
Anodická oxidace	150 g · l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Horké utěsnění	-
HNA	2 % obj. Anodal ASL®
Studené utěsnění	5 g · l <sup>-1</sup> Anodal CS-3A®
UKS	100% kyselina stearová

## 9.3. Pracovní postup

Průběh výroby vzorků až do operace utěsnění probíhal pro všechny typy utěsnění naprosto identicky, shrnutí je v tabulce 15.

Tab. 15 - Souhrn průběhu tvorby vzorků před utěsněním

Operace	Teplota [°C]	Čas [min]	Proudová hustota [A · dm <sup>-2</sup> ]
Odmaštění	65	10	-
Průtočný oplach, kaskádový oplach v demineralizované vodě	< 30	2	-
Moření	55	2	-
Průtočný oplach, kaskádový oplach v demineralizované vodě	< 30	2	-
Vyjasnění	28	2	-
Průtočný oplach, kaskádový oplach v demineralizované vodě	< 30	2	-
Anodická oxidace	28	30	1,5
Průtočný oplach, kaskádový oplach v demineralizované vodě	< 30	40	-
Utěsnění	Viz tab. 16		

Vytvořené anodické vrstvy měly tloušťku 11–12 μm, měřeny byly ultrazvukovým tloušťkoměrem na několika místech po celém povrchu z obou stran zkušební desky. Použité hodnoty pro utěsnění (tab. 16) ne vždy korespondují s návody na utěsnění uvedenými v kapitole 6.2, přestože složení chemikálií primární složkou odpovídá těmto metodám. Pro HNA a studený sealing byly použity přípravky od firmy Anodal a pracovní podmínky byly aplikovány dle návodu pro jejich použití. Kyselina stearová byla dodána firmou PENTA s.r.o. v čistotě minimálně 95 %.

Celkem byla vyrobena pro každou v tab. 16 uvedenou metodu utěsnění + neutěsněnou variantu sada tří vzorků.

Tab. 16 - Souhrn parametrů utěšňování

Metoda utěsnění	Teplota [°C]	pH	Doba expozice [min]
Horké utěsnění	99	5,8	40
HNA	92	5,8	25
Studené utěsnění (s přirozeným stárnutím 24 h)	28	6	15
UKS	99	-	45

#### 9.4. Výroba metalografických výbrusů

Na kapovací pile byly z nově vytvořených vzorků a vzorků otestovaných na chemickou odolnost řezným kotoučem na hliník vyříznuty malé obdélníky o rozměrech zhruba 8 × 15 mm. Z nich byly následně vytvořeny dvě sady sady vzorků - zalité za studena a zalisované za tepla.

Sada vzorků zalitých za studena byla zalita do dvousložkové epoxidové pryskyřice a ponechána 24 hodin k vytvrzení.

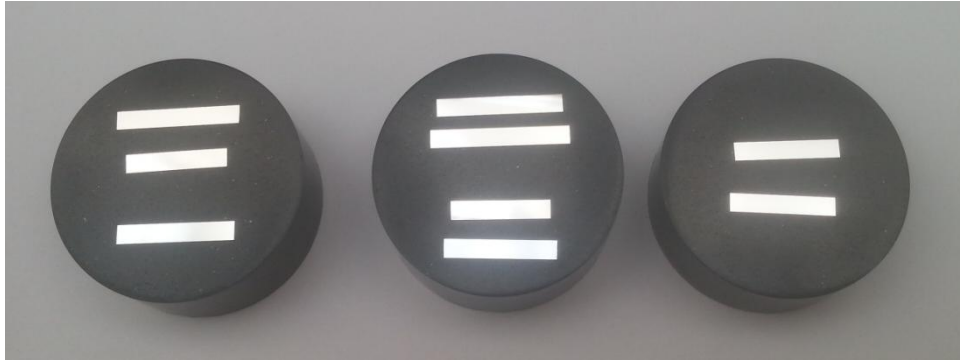
Sada vzorků zalisovaných za tepla byla vytvořena při zvýšeném tlaku a teplotě 180 °C zalisováním do pryskyřice MultiFast. Vzhledem k zvýšené teplotě a tlaku ale mohlo při vytvrzování dojít ovlivnění zkoumané vrstvy.

Obě sady byly následně broušeny, leštěny a očištěny. K těmto operacím byla použita bruska srotujícím brusným kotoučem i držákem vzorků s nastavitelnou přítláčnou silou a rychlostí otáčení.

Tab. 17 - Souhrn parametrů přípravy metalografických výbrusů

Brusný kotouč	Smáčedlo	Doba expozice [min]	Přítláčná síla [N]	Otáčky brusného kotouče [ot · min <sup>-1</sup> ]
Brusný papír SiC 180	voda	4	25	250
Brusný papír SiC 400				
Brusný papír SiC 1000				
Brusný papír SiC 2000				
Leštící papír Trident 3 μm	MetaDi Fluid + Diamant monokrystal 3 μm	4	25	150
Leštící papír Nanocloth 0,05 μm	Destilovaná voda + MasterPrep	3		
Čistící papír	Up-u emulze	2,5		





Obr. 11 Fotografie metalografických výbrusů

## 10. Testování vzorků

Vytvořené utěsněné vzorky byly testovány na korozní odolnost dle ISO 3210, otěruvzdornost a koeficienty suchého a smíšeného tření na tribometru TOP3. Byla také měřena tloušťka vrstvy ultrazvukovým tloušťkoměrem PosiTector 6000 a měřením na metalografickém výbrusu pomocí mikroskopu AxioObserver D1m. Na tomto mikroskopu byly také pořízeny snímky struktury povrchu.

### 10.1. Použitá měřicí zařízení

#### 10.1.1. PosiTector 6000

Jedná se o tloušťkoměr schopný měřit vrstvy na kovových i nekovových materiálech. Přesnost měření se odvíjí od použité sondy. Pro měření byla použita sonda typu FNS, která do tloušťky 50  $\mu\text{m}$  měří s přesností  $\pm (1 \mu\text{m} + 1 \%)$ . [21]



Obr. 12 Tloušťkoměr PosiTector 6000 [22]

### 10.1.2. Drsnoměr Mitutoyo Surftest SJ-201

Tento drsnoměr dokáže změřit drsnost povrchu s rozdíly profilu -200 až 150  $\mu\text{m}$ , což je pro měření na vytvořených vzorcích naprosto dostačující. Použitá vyhodnocovaná délka je  $5 \times 0,8 \text{ mm}$ , tedy v souladu s normou ČSN EN ISO 4288. [25]



Obr. 13 Drsnoměr Mitutoyo Surftest SJ-201 [24]

### 10.1.3. Digitální váhy Explorer Pro

Analytické digitální váhy s přesností  $\pm 1 \text{ mg}$ .

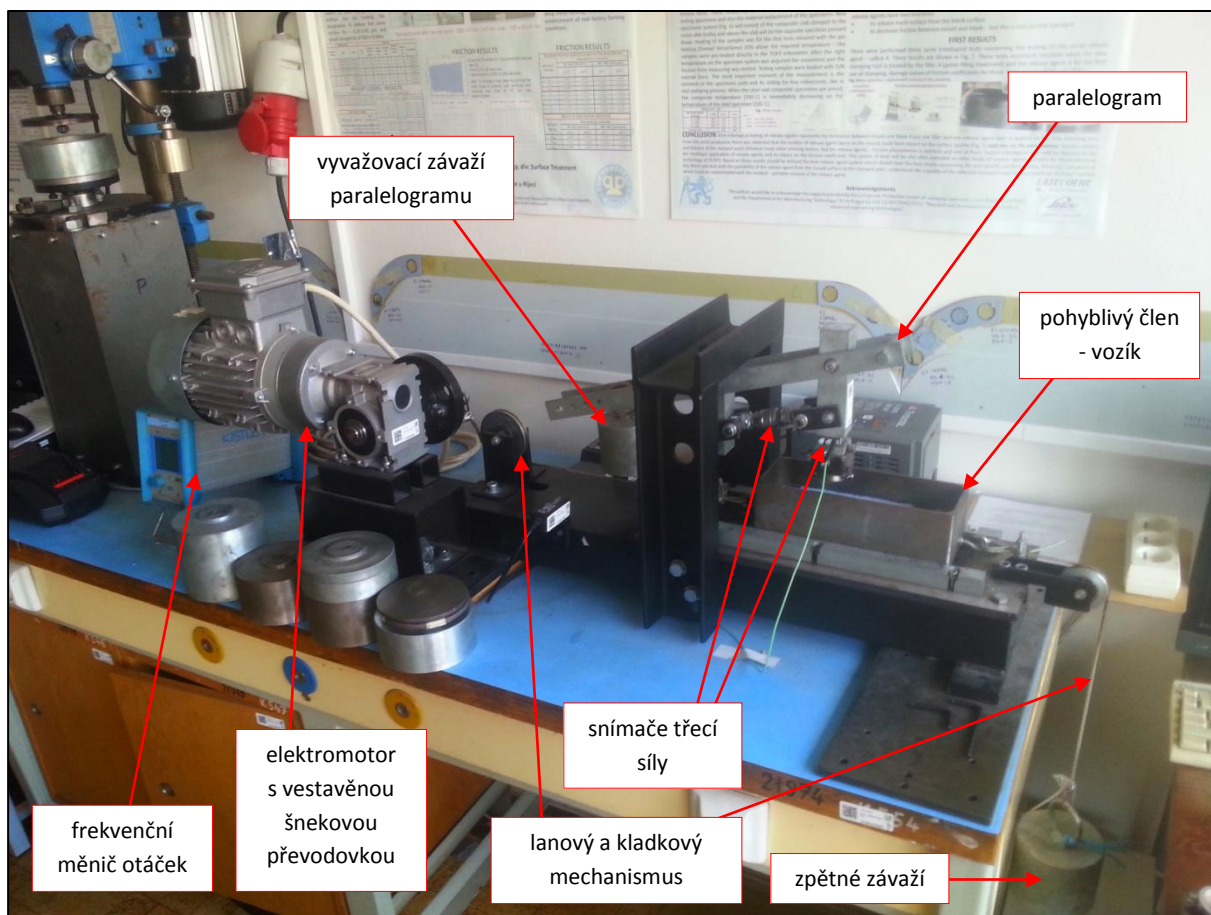
#### 10.1.4. Tribometr TOP3

Tento přístroj se nachází na Ústavu strojírenské technologie Fakulty strojní ČVUT. S jeho pomocí je možné měřit třecí sílu mezi třecí dvojicí deska–tableta nebo deska–koule. Vozík s upnutou deskou, která tvoří jednu funkční plochu, koná translačně oscilační pohyb. Druhá funkční součást je upnuta na paralelogram pod snímačem třecí síly. Měřené hodnoty jsou nahrávány do PC, poté je možné z nich vyhodnotit závislost statických a dynamických koeficientů na čase.

Pomocí frekvenčního měniče je možné nastavit oscilační frekvenci vozíku.

Tab. 18 - Parametry tribologického měření

Frekvence cyklu [Hz]	Zatížení [N]	Typ tření	Funkční prvek	Materiál	Drsnost povrchu Ra [ $\mu\text{m}$ ]
35	2,648	suché	tableta	ocel	0,25
			deska	eloxovaný hliník	závislá na vzorku



Obr. 14 Tribometr TOP3

### 10.1.5. Mikroskop AxioObserver D1m

Tento mikroskop je schopný zvětšovat 12,5–1500×. Maximální použité zvětšení bylo 1000×, jelikož při větším zvětšení se pohled nedal zaostřit.

## 10.2. Vyhodnocení naměřených hodnot

### 10.2.1. Vzhled vzorků

Vzorky utěsněné horkým utěsněním byly po dokončení stříbrně matné.

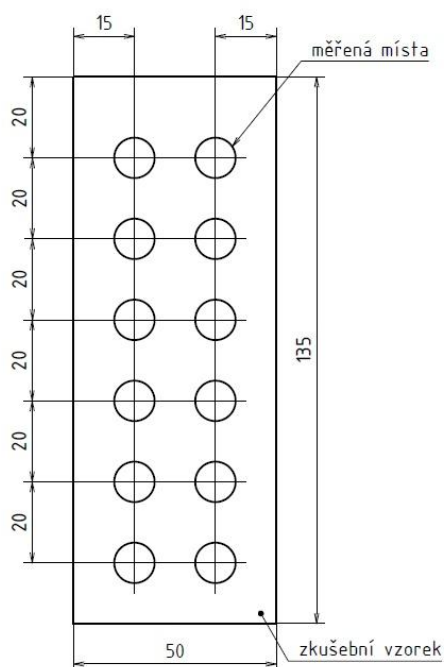
Vzorky utěsněné HNA byly vzhledově jednoduše a mírně stříbrně lesklé.

Vzorky po studeném utěsnění získaly nazelenalou matnou barvu.

U vzorků UKS po vychladnutí zůstala na povrchu ztuhlá vrstva kyseliny stearové, kterou bylo nutné mechanicky nebo rozpuštěním v lihu odstranit. Očištěný povrch byl leskle stříbrný a měl na sobě hnědé skvrny se stopami po bublinkách, které se vytvořily během utěsnění.

### 10.2.2. Tloušťka anodické vrstvy

Tloušťka vrstvy byla vyhodnocena jako průměrná hodnota z měření na dvanácti místech na vzorku zhruba podle schématu na obr. 14. Pro měření byl použit drsnoměr PosiTector 6000.



Obr. 15 Měřená místa na zkušebním vzorku

V následující tabulce jsou uvedeny pouze výsledné hodnoty vyhodnocené tloušťkoměrem.

Tab. 19 - Tloušťky anodických vrstev měřených pomocí tloušťkoměru PosiTector 6000

Metoda utěsnění	Tloušťka vrstvy [ $\mu\text{m}$ ]
Horké utěsnění	12,8
HNA	13,3
UKS	12,4
Studené utěsnění	13,3
Neutěsněno	12,9

Tloušťka byla také měřena na snímcích z metalografických výbrusů. Tab. 20 uvádí hodnoty naměřené v pěti místech znázorněných červenou čarou v příloze B.1–B.5. Šířka vyhodnocovaného záběru na snímku je 132  $\mu\text{m}$ .

Tab. 20 - Tloušťky anodických vrstev měřených vyhodnocených z metalografických výbrusů

Měření č.	Tloušťka vrstvy [ $\mu\text{m}$ ]				
	Horké utěsnění	HNA	UKS	Studené utěsnění	Neutěsněno
1	9,49	13,19	16,14	12,81	15,28
2	9,30	13,67	15,76	13,29	14,62
3	12,81	13,29	15,38	13,19	13,48
4	13,67	13,57	16,04	13,95	13,48
5	12,91	13,57	15,38	13,19	13,38
Průměr	11,64	13,46	15,74	13,29	14,05

### 10.2.3. Otěruvzdornost a koeficienty tření

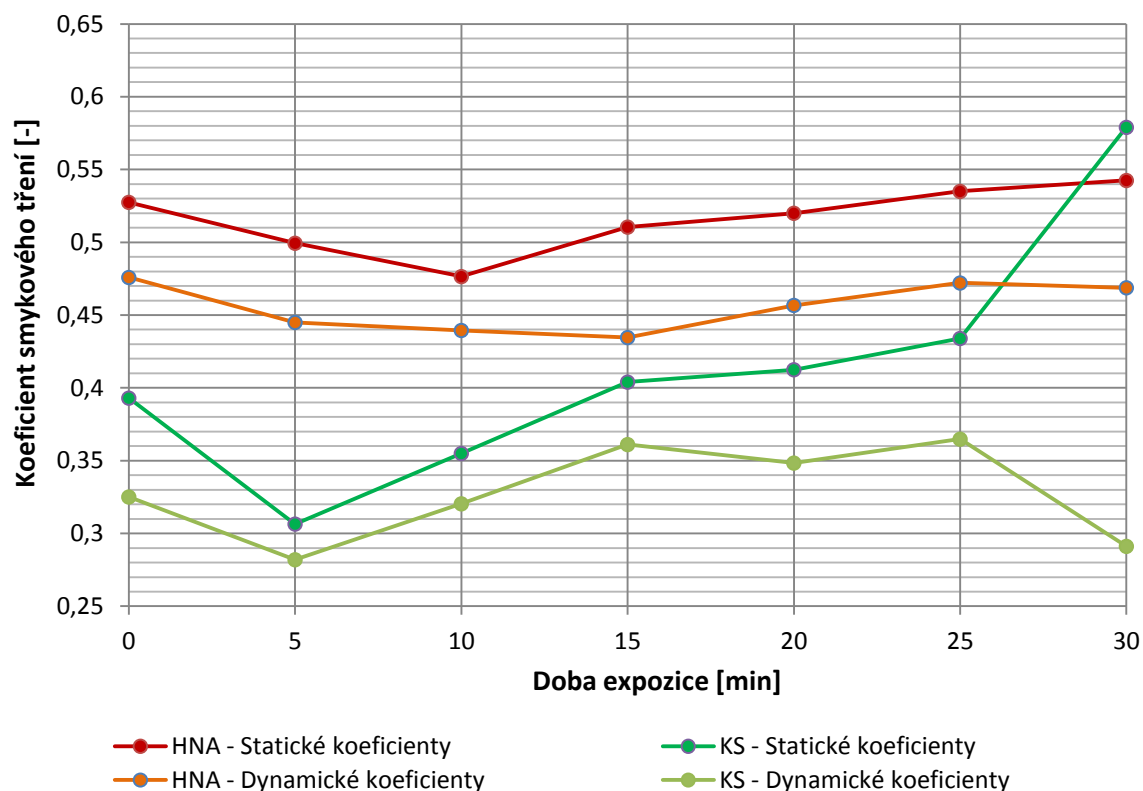
Měření otěruvzdornosti bylo provedeno na tribometru TOP3. Naměřená data byla pomocí programu Matlab vyhodnocena a byly získány hodnoty statického a dynamického koeficientu smykového tření. V průběhu času byla také měřena hmotnost vzorku, ze které bylo možné vyhodnotit hmotnostní úbytky a tím srovnat otěruvzdornost. Vzorek byl po každém časovém úseku důkladně odmaštěn, zvážen, přesně usazen zpět na předchozí polohu a upevněn.

Tab. 21 - Vyhodnocení hmotnostních úbytků a koeficientů smykových tření při suchém tření  
na anodizovaném povrchu utěsněném metodou HNA

Doba expozice [min]	Hmotnost [g]	Hmotnostní úbytek [mg]	Čas vyhodnocení koeficientů tření [s]		Statický koeficient smykového tření [-]	Dynamický koeficient smykového tření [-]
			od	do		
0	56,9052	0	15	35	0,5275	0,4759
5	56,9007	0,0045	315	335	0,4994	0,4450
10	56,8989	0,0063	615	635	0,4765	0,4395
15	56,8980	0,0072	915	935	0,5103	0,4346
20	56,8975	0,0077	1215	1235	0,5202	0,4567
25	56,8974	0,0078	1515	1535	0,5351	0,4721
30	56,8968	0,0084	1810	1920	0,5426	0,4688

Tab. 22 - Vyhodnocení hmotnostních úbytků a koeficientů smykových tření při suchém tření  
na anodizovaném povrchu utěsněném v kyselině stearové

Doba expozice [min]	Hmotnost [g]	Hmotnostní úbytek [mg]	Čas vyhodnocení koeficientů tření [s]		Statický koeficient smykového tření [-]	Dynamický koeficient smykového tření [-]
			od	do		
0	56,9491	0	15	35	0,3930	0,3251
5	56,9490	0,0001	315	335	0,3065	0,2820
10	56,9488	0,0003	615	635	0,3550	0,3204
15	56,9480	0,0011	915	935	0,4042	0,3611
20	56,9474	0,0017	1215	1235	0,4125	0,3484
25	56,9467	0,0024	1515	1535	0,4341	0,3648
30	56,9463	0,0028	1810	1920	0,5790	0,2912



Obr. 16 Srovnání vývoje koeficientů tření v čase

Po třiceti minutách bylo měření ukončeno, jelikož již okolo třicáté minuty začala tableta u obou vzorků „skákat“ a mohlo dojít k poškození měřicího čidla. Rovněž také v tomto stavu získaná data jsou nekonzistentní a není dost dobře možné z nich vyvodit vypovídající hodnoty.

Vzorek utěsněný studeným utěsněním, v horké vodě a vzorek neutěsněný pro toto měření nebyl vhodný, protože i při několika různých zatíženích příliš drhnul a měřicí čidlo nadskakovalo natolik, že s deskou nebylo téměř vůbec v kontaktu.

#### 10.2.4. Chemická odolnost

Zkouška byla provedena přesně podle normy ISO 3210, s výjimkou vytvoření zprávy. Pro srovnání byla provedena i na neutěsněném oxidickém povrchu. Vzorek utěšňovaný kyselinou stearovou zkoušen nebyl, jelikož touto metodou sealingu se povrch stává hydrofóbním a pro takové povrchy není tato zkouška vhodná.



Tab. 23 - Vyhodnocení zkoušky chemické odolnosti

Metoda utěsnění	Hmotnost [g]		Plocha vzorku [dm <sup>2</sup> ]	Hmotnostní úbytek [mg]	Úbytek hmotnosti na jednotku plochy [mg · dm <sup>-2</sup> ]	Vyhovuje
	před	po				
Neutěsněno	56,5516	56,2538	1,461	297,8	203,933	ne
Horké utěsnění	55,7194	55,6034		116	79,398	ne
HNA	56,5163	56,4019		114,4	78,303	ne
Studené utěsnění	56,7976	56,2538		147,1	100,6845	ne

Orientačně byla také měřena tloušťka oxidické vrstvy tloušťkoměrem před a po provedení zkoušky chemické odolnosti.

Tab. 24 - Tloušťky vrstvy před a po zkoušce chemické odolnosti

Metoda utěsnění	Tloušťka vrstvy [μm]		Úbytek tloušťky [μm]
	před	po	
Neutěsněno	12,9	1,8	11,1
Horké utěsnění	13,6	8,1	5,5
HNA	13,8	9,3	4,5
Studené utěsnění	13,3	10,2	3,1

### 10.2.5. Drsnost povrchu

Parametry drsnosti Ra, Ry, Rz a Rq byly měřeny drsnoměrem Mitutoyo Surf-test SJ-201 na pěti různých místech rovnoměrně rozmístěných na jedné straně vzorku. Pro srovnání byla měřena také drsnost na vzorku, který nebyl utěsněn, a také na vzorku, jehož povrch nebyl vůbec upraven anodickou oxidací. Všechny vzorky byly před měřením očištěny a odmaštěny.

Z naměřených hodnot bylo vytvořeno shrnutí, kde je uvedena pouze střední aritmetická odchylka profilu Ra a střední kvadratická odchylka profilu Rq, což jsou hodnoty souhrnně nejvíce vypovídající o struktuře povrchu. Směrodatná odchylka zde slouží k posouzení vlivu daného utěsnění na homogenitu povrchu (vyšší směrodatná odchylka = nižší homogenita). Kompletní tabulka naměřených hodnot je v příloze A.

Tab. 25 - Shrnutí hodnot z měření drsnosti povrchu

Měřený parametr		Horké utěsnění	HNA	Kyselina stearová	Studené utěsnění	Bez utěsnění	Bez AO
Ra [ $\mu\text{m}$ ]	Průměr	0,526	0,358	0,266	0,374	0,374	0,358
	Směrodatná odchylka	0,124	0,031	0,048	0,038	0,019	0,031
Rq [ $\mu\text{m}$ ]	Průměr	0,698	0,484	0,338	0,486	0,476	0,438
	Směrodatná odchylka	0,186	0,053	0,060	0,077	0,024	0,041

### 10.2.6. Struktura povrchu a vrstvy na metalografických výbrusech

Snímky povrchu byly pořízeny pro jednotlivé metody utěsnění a také pro neutěsněnou vrstvu na mikroskopu AxioObserver D1m s 200násobným zvětšením. Jsou uvedeny v příloze C.1–C.7.

Snímky z metalografických výbrusů byly pořizovány se zvětšením 500 $\times$  a 1000 $\times$  na vzorcích zalisovaných za tepla. Pryskyřice na vzorcích zalitých za studena byla příliš měkká, což mělo za následek, že po broušení a leštění byly zkoumané okraje zaoblené a nebylo možné je na mikroskopu zaostřit s větším než 200násobným zvětšením. Při tomto zvětšení měla oxidická vrstva jednolitou barvu a nedalo se na ní cokoli rozeznat. Tloušťka oxidické vrstvy byla odečítána při 500násobném zvětšení. Pořízené fotografie jsou v příloze D.1–D.9.

Bílá část fotografie je substrát, na něj navazuje oxidická vrstva. Zdola je vytvrzená pryskyřice a s ní vytváří na některých snímcích těžko rozeznatelné rozhraní oxidická vrstva, případně produkty vzniklé na povrchu vrstvy při jejím utěsnění

## 11. Technicko-ekonomické zhodnocení

### 11.1. UKS

Z pohledu technického se nejvíce osvědčila metoda UKS. Ze všech zkoušených metod vykazuje:

- nejnižší koeficienty statického a dynamického tření,

- nejnižší hmotnostní úbytek během tribologické zkoušky,
- nejnižší hodnotu drsnosti povrchu Ra, Rq a Rz.

Výhodou je netoxicity a biokompatibilita jak kyseliny stearové, tak stearanu hlinitého. Chemická odolnost by měla být velmi dobrá, bohužel ji zkouškou dle ISO 3210 nebylo možné změřit. Oxidický povrch se po UKS stává hydrofóbním, čehož může být v kombinaci s ostatními vlastnostmi velice dobře využito například v potravinářském průmyslu.

Nevýhodou je nutnost očistit povrch po utěsnění od zbytků kyseliny stearové a nejednotlivý vzhled.

Z ekonomického hlediska je tato metoda náročná po finanční stránce, kdy pořizovací cena kyseliny stearové je zhruba 800 Kč/kg. Ve srovnání s horkým utěsněním je teplota lázně stejná, ale měrná tepelná kapacita kyseliny stearové je téměř 2,5× nižší, což se projeví na úspoře energie zejména při opakovaném ohřívání utěšňovací lázně či ohřívání většího objemu. Expoziční doba UKS je konstantní, u horkého utěsnění je závislá na tloušťce oxidické vrstvy.

## 11.2. HNA

Jako druhý nejkvalitnější způsob utěsnění se jeví metoda HNA s použitím přípravku Anodal ASL®. Po stránce kluzných vlastností a odolnosti proti otěru svými výsledky obstála na druhém místě.

Tato metoda ve zkoušce chemické odolnosti dosáhla nejlepších výsledků, ale dle normy je utěsnění stále nedostačující. Na snímku z mikroskopu (příloha C.3) jsou vidět trhliny, které nejspíš negativně ovlivnily chemickou odolnost vzorku. I přes praskliny dosáhla tato metoda téměř stejných výsledků jako při horkém utěsnění, což může značit lepší chemickou odolnost. Srovnáním s horkým utěsněním by se dalo usuzovat, že příměs kovových solí v utěšňovací lázni zvyšuje křehkost vrstvy, jelikož při horkém utěsnění žádné trhliny nebyly nalezeny.

Použití této metody také dle literární rešerše výrazně přispívá ke stálosti barev při barvení organickými barvivy.

Po ekonomické stránce oproti tradičnímu horkému utěsnění jsou náklady navýšeny o cenu utěšňovacího přípravku. Na druhou stranu je teplota, při které utěšňování probíhá, zhruba o 10 °C nižší a doba potřebná k utěsnění o třetinu až polovinu kratší.

### **11.3. Studené utěsnění**

Z měřené drsnosti povrchu a snímků vrstvy v řezu (příloha D.5 a D.1) by se dalo odhadovat, že vzorky utěsněné za studena vykazují mírně lepší mechanické vlastnosti než vzorky utěsněné za horka.

Chemická odolnost je horší než u vzorků utěsněných za horka, což může být způsobeno trhlinami v oxidické vrstvě (příloha C.6). K jejich odstranění by mohla pomoci aplikace dvoustupňového sealingu nebo stárnutí v horké vodě.

Nevýhodou této metody je vysoká toxicita používaných chemikálií.

Z ekonomického hlediska je tato metoda velice atraktivní, jelikož se aplikuje při pokojové teplotě, což znamená velkou úsporu energie. Doba zpracování rovněž nezávisí na tloušťce anodické vrstvy.

### **11.4. Horké utěsnění**

Výsledky měření ukázaly, že touto metodou dochází zejména k zvýšení chemické odolnosti. Po utěsnění došlo ke zvýšení drsnosti povrchu.

Ekonomická náročnost této metody závisí v podstatě pouze na ceně energie.

## 12. Závěr

Mechanické vlastnosti byly podrobněji prozkoumány pouze u vzorků utěsněných kyselinou stearovou a utěsněním za horka s přísádkem Anodalu ASL®. Měření ostatních vzorků na Tribometru TOP3 bohužel nebylo možné, zřejmě kvůli nízké tloušťce či nehomogenitě vrstvy.

Měření drsnosti ukázalo, že utěsnění pomocí kyseliny stearové snížilo drsnost na hodnotu nižší, než před úpravou povrchu anodickou oxidací. Studené utěsnění drsnost povrchu po anodické oxidaci téměř nezměnilo. Utěsnění HNA mírně zvýšilo drsnost, horké utěsnění o něco více než HNA.

K další analýze mechanických vlastností utěsnění by bylo vhodné změřit tvrdost oxidické vrstvy v několika místech směrem od povrchu k substrátu. Mikrotvrdost nemohla být měřena, jelikož oxidická vrstva nebyla dostatečně silná, ale mohla by být nahrazena měřením nanotvrdosti. Měření mikrotvrdosti by bylo umožněno zesílením vrstvy, tedy prodloužením doby anodické oxidace a/nebo zvýšením použité proudové hustoty. Silnější vrstva by také zpřesnila měření tloušťek oxidické vrstvy.

Analýza chemické odolnosti v kyselém prostředí ukázala, že všechny utěsněné vzorky jsou minimálně dvakrát odolnější než neutěsněná vrstva. Vzorky utěsněné kyselinou stearovou bohužel nemohly být porovnány, jelikož zkouška dle ISO 3210 není vhodná na hydrofóbní povrchy.

Nejhomogennější vrstvu vytváří utěsnění kyselinou stearovou a studené utěsnění. Vrstva vzorků utěsněných horkým utěsněním bez i s přísádkem Anodalu ASL® se jeví jako rozpraskaná či odtržená.

### 13. Seznam obrázků

Obr. 1 Technologický postup anodické oxidace .....	3
Obr. 2 Model oxidické vrstvy dle Keller-Hunter .....	6
Obr. 3 Schéma růstu oxidické vrstvy při dekorativním eloxu.....	6
Obr. 4 Schéma růstu oxidické vrstvy při tvrdém eloxu.....	7
Obr. 5 Princip působení mořicího roztoku E6.....	12
Obr. 6 Schéma mechanismu horkého utěsnění.....	15
Obr. 7 Graf závislosti elektrického odporu oxidické vrstvy na jejím stáří.....	18
Obr. 8 Schéma pórů studeného utěsnění .....	19
Obr. 9 Závislost obsahu niklu na teplotě impregnační lázně.....	19
Obr. 10 Schéma dvoustupňového sealingu firmy Alufinish.....	21
Obr. 11 Fotografie metalografických výbrusů .....	32
Obr. 12 Tloušťkoměr PosiTector 6000 .....	33
Obr. 13 Drsnoměr Mitutoyo Surf-test SJ-201 .....	33
Obr. 14 Tribometr TOP3.....	35
Obr. 15 Měřená místa na zkušebním vzorku.....	36
Obr. 16 Srovnání vývoje koeficientů tření v čase .....	39

## 14. Seznam tabulek

Tab. 1 - Specifikace metody GS.....	4
Tab. 2 - Specifikace metody GSX.....	4
Tab. 3 - Srovnání dosahovaných tloušťek oxidických vrstev .....	7
Tab. 4 - Vliv příměsí na vlastnosti oxidické vrstvy.....	8
Tab. 5 - Označování předúprav povrchu dle DIN 17611 .....	9
Tab. 6 - Shrnutí vlastností mechanických předúprav .....	9
Tab. 7 - Parametry mořicích lázní .....	11
Tab. 8 - Srovnání variant horkého utěsnění dle měrných elektrických odporů .....	17
Tab. 9 - Parametry lázně pro „stárnutí“ .....	20
Tab. 10 - Parametry lázně pro utěsnění kyselinou stearovou .....	22
Tab. 11 - Parametry lázně pro metodu štěpení dle ISO 3210.....	24
Tab. 12 - Tabulka k vyhodnocení kapkové zkoušky .....	26
Tab. 13 - Seznam vybavení použitého k tvorbě vzorků .....	29
Tab. 14 - Seznam a koncentrace chemikálií v lázních použitých k výrobě vzorků.....	29
Tab. 15 - Souhrn průběhu tvorby vzorků před utěsněním.....	30
Tab. 16 - Souhrn parametrů utěšňování .....	30
Tab. 17 - Souhrn parametrů přípravy metalografických výbrusů .....	31
Tab. 18 - Parametry tribologického měření.....	34
Tab. 19 - Tloušky anodických vrstev měřených pomocí tloušťkoměru PosiTector 6000.....	37
Tab. 20 - Tloušky anodických vrstev měřených vyhodnocených z metalografických výbrusů.....	37
Tab. 21 - Vyhodnocení hmotnostních úbytků a koeficientů smykových tření při suchém tření na anodizovaném povrchu utěsněném metodou HNA .....	38
Tab. 22 - Vyhodnocení hmotnostních úbytků a koeficientů smykových tření při suchém tření na anodizovaném povrchu utěsněném v kyselině stearové .....	38
Tab. 23 - Vyhodnocení zkoušky chemické odolnosti .....	40
Tab. 24 - Tloušťky vrstvy před a po zkoušce chemické odolnosti.....	40
Tab. 25 - Shrnutí hodnot z měření drsnosti povrchu.....	41

## 15. Seznam použité literatury

- [1] CICEK, VOLKAN. *Corrosion Engineering (1)* [online]. Somerset, US: Wiley-Scrivener, 2014. ProQuest ebrary. Web. 27 červen 2016.
- [2] BATCHELOR, A. W., LAM, Loh Nee, CHANDRASEKARAN, Margram. *Materials Degradation and Its Control by Surface Engineering (2nd Edition) (2)*. London, SG: ICP, 2003. ProQuest ebrary. Web. 28 June 2016.
- [3] HENLEY, V. *Anodic oxidation of aluminium and its alloys*. Oxford: Pergamon Press, 1982.
- [4] MICHNA, Štefan. *Encyklopedie hliníku*. Prešov: Adin, 2005. ISBN 8089041884.
- [5] BAUTISTA, A., GONZÁLEZ, J.A., LÓPEZ, V. Influence of triethanolamine additions on the sealing mechanism of anodised aluminium. *Surface and Coatings Technology* [online]. ScienceDirect. Květen 2002, 154(1), 49–54. [17 duben 2016]. Dostupné z doi: 10.1016/S0257-8972(01)01667-X
- [6] ZUO, Yu, ZHAO, Peng-Hui, ZHAO, Jing-Mao. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surface and Coatings Technology* [online]. ScienceDirect. Březen 2003, 166(2), 237-242. [17 duben 2016]. Dostupné z doi: 10.1016/S0257-8972(02)00779-X
- [7] FICKOVÁ, Zuzana. *Konstrukce a povrchové úpravy piko-satelitu*. Praha, 2013. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Ing. Jan Kudláček, Ph.D.
- [8] REMEŠOVÁ, Michaela. Anodická oxidace hliníku a jeho slitin [online]. Brno, 2013 [cit. 2016-07-18]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=65435](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=65435). Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.
- [9] KALANTARY, M.R., GABE, D.R., ROSS, D.H. A model for the mechanism of nickel fluoride cold sealing of anodized aluminium. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. SpringerLink. 1992, 22(3), 268–276. [18 červen 2016]. Dostupné z doi:10.1007/BF01030188
- [10] BAUTISTA, A., GONZÁLEZ, J.A., LÓPEZ, V. Influence of triethanolamine additions on the sealing mechanism of anodised aluminium. *Surface and Coatings Technology* [online]. ScienceDirect. Květen 2002, 154(1), 49–54. [17 duben 2016]. Dostupné z doi: 10.1016/S0257-8972(01)01667-X
- [11] FIALA, Tomáš. Tvrdé vrstvy na slitinách hliníku [online]. Praha, 2007 [cit. 2016-07-22]. Dostupné z: [http://stc.fs.cvut.cz/history/2007/sbornik/Papers/S2/Fiala\\_Tomas\\_12123.pdf](http://stc.fs.cvut.cz/history/2007/sbornik/Papers/S2/Fiala_Tomas_12123.pdf). České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní.
- [12] REZAI-KALANTARY, Majid. Development of cold sealing processes for anodized aluminium. Leicestershire, UK, 1990. A Doctoral Thesis. Loughborough University. Vedoucí práce Dr. D.R. Gabe, Dr. D.H. Ross.
- [13] GONZÁLEZ, J.A., FELIUJR, S., BAUTISTA, A., OTERO, E. Changes in cold sealed aluminium oxide films during ageing. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. SpringerLink. January 1999, 29, 845–854. [23 červen 2016]. Dostupné z doi: 10.1023/A:1003569330080



- [14] ČSN EN ISO 3210:2011. *Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením úbytku hmotnosti po ponoření do roztoku kyselina fosforečná/kyselina chromová*. Praha: ÚNMZ, leden 2011.
- [15] BS 6161-4:1981, ISO 2932:1981. *BSI / Shop*. [online]. [2016] [cit. 2016-08-14]. Dostupné z: <http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=00000000000026243>
- [16] ČSN EN ISO 2143. *Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Odhad ztráty absorpční schopnosti anodických oxidových povlaků po utěsnění - Kapková zkouška vybarvování po předchozí úpravě kyselinou*. Praha: ÚNMZ, leden 2011.
- [17] ČSN EN ISO 2143. *Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením admitance*. Praha: ÚNMZ, červenec 2010.
- [18] SHANG, Yan, WANG, Linshan, LIU, Zhaoyue, NIU, Dun, WANG, Yuhong, LIU, Changsheng. *The Effects of Different Sealing Techniques for Anodic Film of Al-12.7Si-0.7Mg Alloys*. International Journal of Electrochemical Science [online]. 2016, 2016(11), 11 [cit. 2016-07-30]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol11/110605234.pdf>
- [19] Introduction to Anodizing of Aluminum. *finishing.com* [online]. [2016] [cit. 2016-08-14]. Dostupné z: <http://www.finishing.com/faqs/anodizing.shtml>
- [20] ČSN EN ISO 2360. *Nevodivé povlaky na nemagnetických elektricky vodivých podkladech - Měření tloušťky povlaku - Metoda vířivých proudů využívající změn amplitudy*. Praha: ÚNMZ, srpen 2004.
- [21] Probe Details. *DeFelsko*. [online]. [2016] [cit. 2016-08-14]. Dostupné z: [http://www.defelsko.com/p6000/p6000\\_probe\\_details.htm](http://www.defelsko.com/p6000/p6000_probe_details.htm)
- [22] PosiTector 6000 Basic Combination Coating Thickness Gage. *DrillSpot* [online]. [2016] [cit. 2016-08-14]. Dostupné z: [http://www.drillspot.com/products/343104/defelsko\\_fns1\\_positector\\_6000\\_basic\\_combination\\_coating\\_thickness\\_gage](http://www.drillspot.com/products/343104/defelsko_fns1_positector_6000_basic_combination_coating_thickness_gage)
- [23] DIN 17611. *Eloxovaný produkty tvářeného hliníku a tvářených slitin hliníku - Technické dodací podmínky*. Praha: ÚNMZ, listopad 2011.
- [24] PosiTector MITUTOYO SJ-201 SURFTEST. *Buck & Hickman* [online]. [2016] [cit. 2016-08-14]. Dostupné z: <https://www.buckandhickman.com/find/product-is-1021727-MITUTOYO-SJ-201-SURFTEST>
- [25] ČSN EN ISO 4288:1999. *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda - Pravidla a postupy pro posuzování struktury povrchu*. Praha: ÚNMZ, duben 1999.
- [26] CHENG, Tsung-Chieh, CHOU, Chu-Chiang. The Electrical and Mechanical Properties of Porous Anodic 6061-T6 Aluminum Alloy Oxide Film. *Journal of Nanomaterials* [online]. Hindawi Publishing Corporation. březen 2015, 5 stran. [23 July 2016]. Dostupné z doi: 10.1155/2015/371405
- [27] Hard-Anodic Aluminium Coatings. *AHC Oberflächentechnik* [online]. [2016] [cit. 2016-08-23]. Dostupné z: <https://www.ahc-surface.com/en/media/press-releases/hard-anodic-coatings.html>

[28] Mil-A-8625 Specification. *Coastline Metal Finishing Corporation* [online]. 2003 [cit. 2016-08-23]. Dostupné z: <http://www.coastlinemetalfinishing.com/uploads/Mil-A-8625%20Specification.pdf>

[29] Anodizing equipment. *AnodizeUSA* [online]. [2016] [cit. 2016-08-23]. Dostupné z: <http://www.anodizeusa.com/anodizing-systems.php>

[30] Anodizing. *Wikipedia* [online]. [2016] [cit. 2016-08-23]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Anodizing#Sealing>

[31] Things to remember when placing cathodes in the anodizing tank. *Anodizing World* [online]. [2016] [cit. 2016-08-23]. Dostupné z: <http://aluminumsurface.blogspot.cz/2010/03/things-to-remember-when-placing.html>

## 16. Seznam příloh

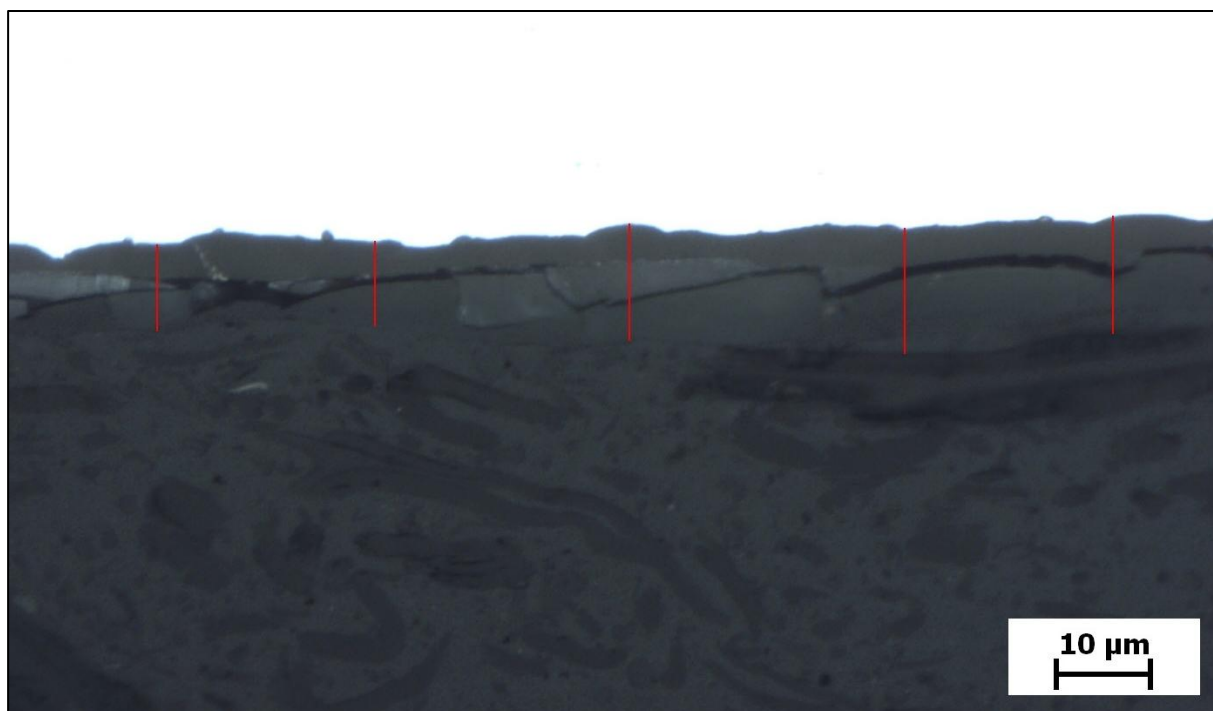
Příloha A - Kompletní tabulka naměřených hodnot drsnosti .....	51
Příloha B - Místa měření tloušťky oxidické vrstvy na metalografickém výbrusu.....	53
B.1 - Horké utěsnění.....	53
B.2 - HNA .....	53
B.3 - UKS .....	54
B.4 - Studené utěsnění.....	54
B.5 - Neutěsněno .....	55
Příloha C - Snímky struktury povrchu vzorků, zvětšení 200× .....	56
C.1 - Horké utěsnění.....	56
C.2 - HNA .....	56
C.3 - HNA (zaostřeno na praskliny).....	57
C.4 - UKS .....	57
C.5 - Studené utěsnění.....	58
C.6 - Studené utěsnění (zaostřeno na praskliny) .....	58
C.7 - Neutěsněno .....	59
Příloha D - Snímky z metalografického výbrusu před a po zkoušce chemické odolnosti, zvětšení .....	
1000×.....	60
D.1 - Horké utěsnění (před zkouškou) .....	60
D.2 - Horké utěsnění (po zkoušce).....	60
D.3 - HNA (před zkouškou).....	61
D.4 - HNA (po zkoušce).....	61
D.5 - Studené utěsnění (před zkouškou) .....	62
D.6 - Studené utěsnění (po zkoušce) .....	62
D.7 - Neutěsněno (před zkouškou).....	63
D.8 - Neutěsněno (po zkoušce) .....	63
D.9 - UKS.....	64

**Příloha A - Kompletní tabulka naměřených hodnot drsnosti**

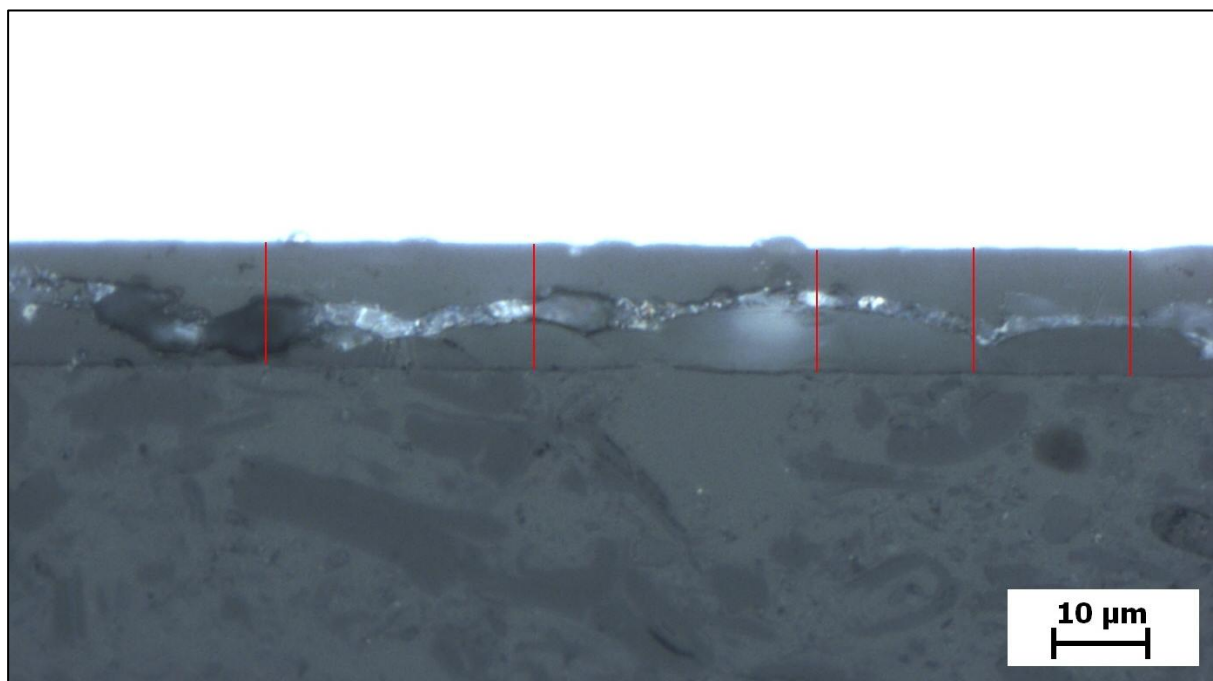
Metoda utěsnění	Parametr drsnosti			
	Ry [ $\mu\text{m}$ ]	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	Rz [ $\mu\text{m}$ ]	Rq [ $\mu\text{m}$ ]
<b>Horké utěsnění</b>	3,52	0,38	2,86	0,49
	6,13	0,55	4,23	0,71
	5,02	0,45	3,81	0,58
	8,31	0,54	5,20	0,73
	8,14	0,71	6,68	0,98
Průměr	6,224	0,526	4,556	0,698
Odchylka	2,049	0,124	1,455	0,186
<b>HNA</b>	4,63	0,39	3,41	0,53
	3,17	0,32	2,57	0,42
	3,73	0,37	2,97	0,49
	4,72	0,38	3,60	0,54
	5,37	0,33	2,93	0,44
Průměr	4,324	0,358	3,096	0,484
Odchylka	0,870	0,031	0,410	0,053
<b>Kyselina stearová</b>	3,08	0,33	2,45	0,42
	1,79	0,24	1,49	0,29
	5,42	0,30	2,51	0,38
	2,06	0,25	1,82	0,32
	1,92	0,21	1,55	0,28
Průměr	2,854	0,266	1,964	0,338
Odchylka	1,522	0,048	0,488	0,060
<b>Studené utěsnění</b>	2,75	0,37	2,64	0,45
	4,33	0,39	2,85	0,48
	8,70	0,43	4,52	0,62
	3,10	0,34	2,43	0,43
	3,92	0,34	2,78	0,45
Průměr	4,560	0,374	3,044	0,486
Odchylka	2,398	0,038	0,841	0,077

<b>Neutěsněno</b>	2,82	0,36	2,57	0,45
	4,10	0,40	2,91	0,51
	3,32	0,36	2,75	0,46
	4,39	0,36	3,02	0,47
	3,53	0,39	3,10	0,49
<b>Průměr</b>	3,632	0,374	2,870	0,476
<b>Odchylka</b>	0,625	0,019	0,213	0,024
<b>Bez AO</b>	2,11	0,32	1,91	0,39
	2,08	0,34	1,95	0,42
	2,31	0,35	1,97	0,42
	3,06	0,39	2,53	0,49
	2,64	0,39	2,16	0,47
<b>Průměr</b>	2,440	0,358	2,104	0,438
<b>Odchylka</b>	0,412	0,031	0,257	0,041

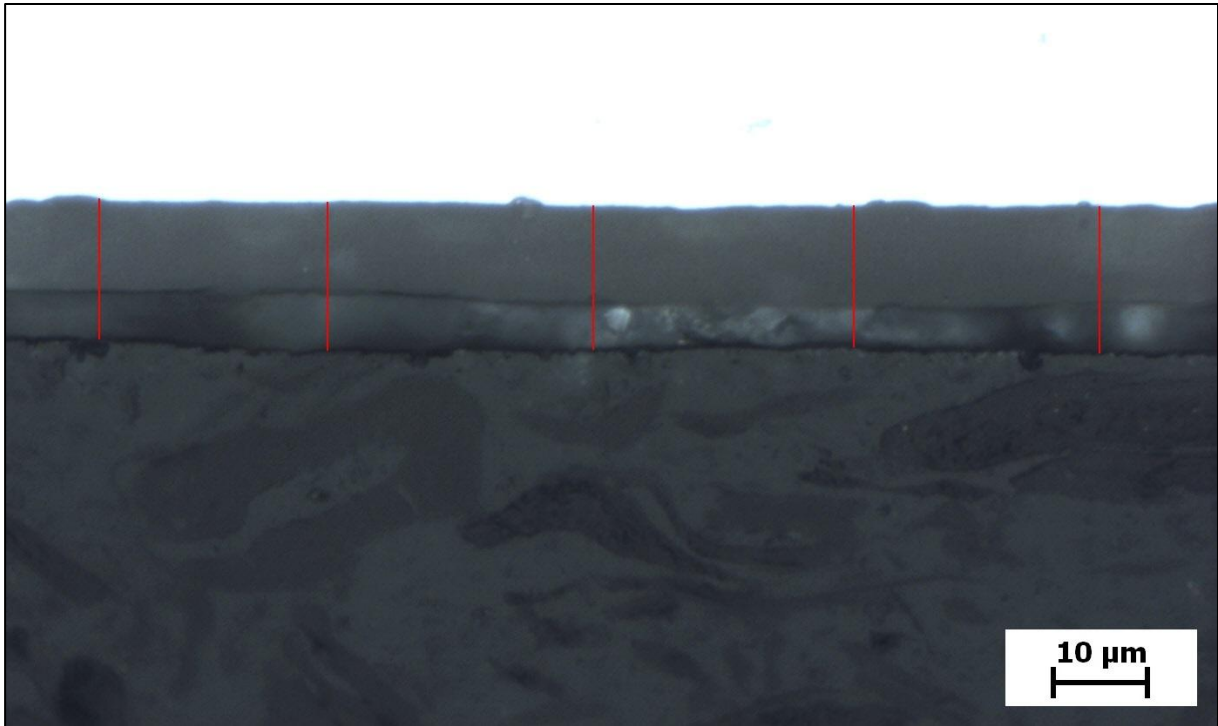
**Příloha B - Místa měření tloušťky oxidické vrstvy na metalografickém výbrusu**



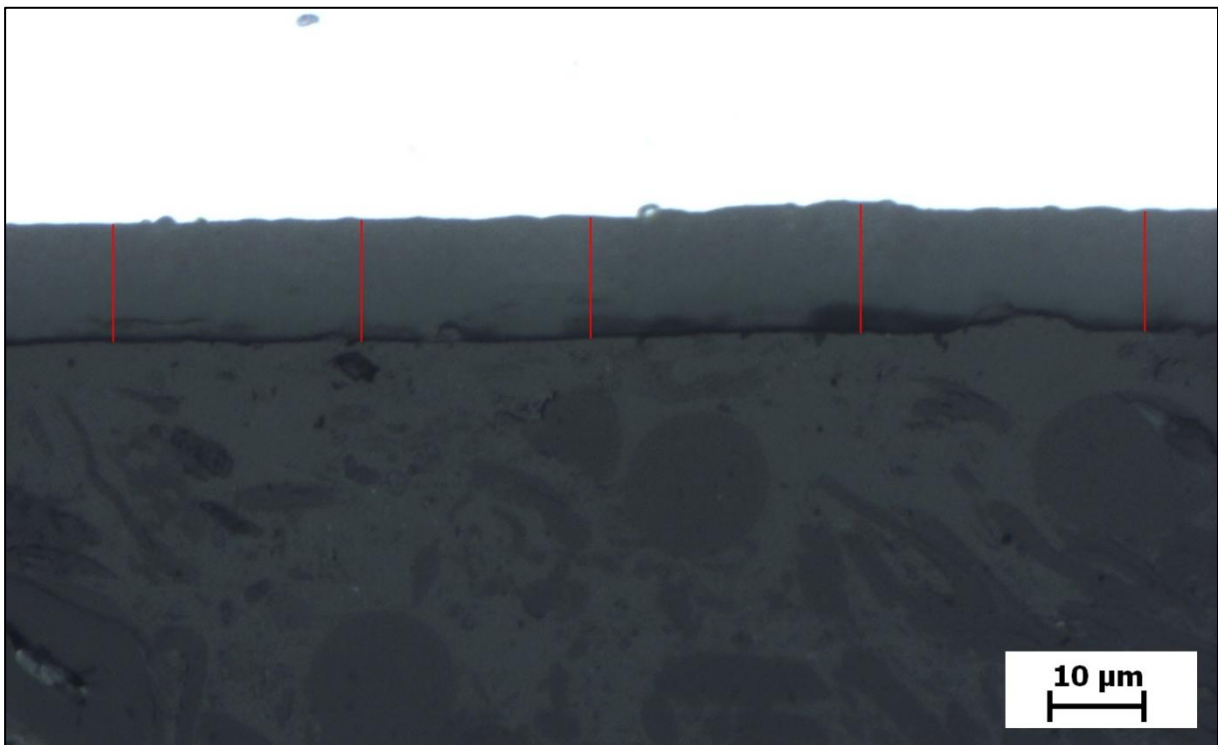
B.1 - Horké utěsnění



B.2 - HNA



B.3 - UKS



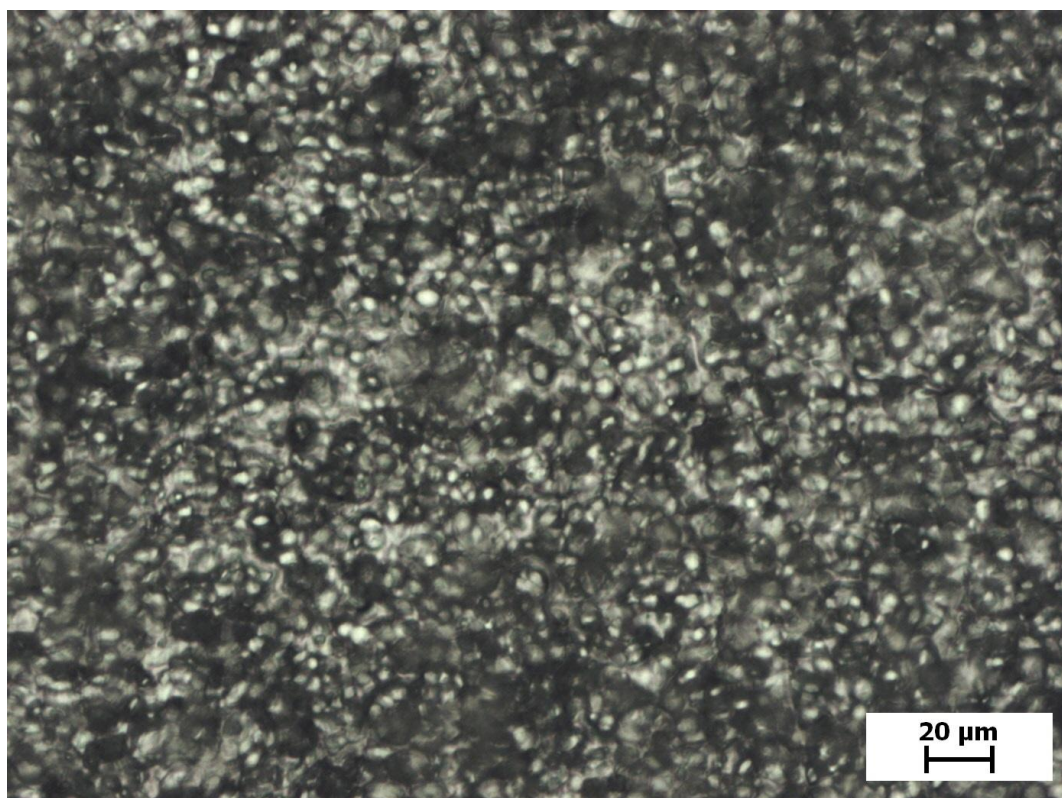
B.4 - Studené utěsnění



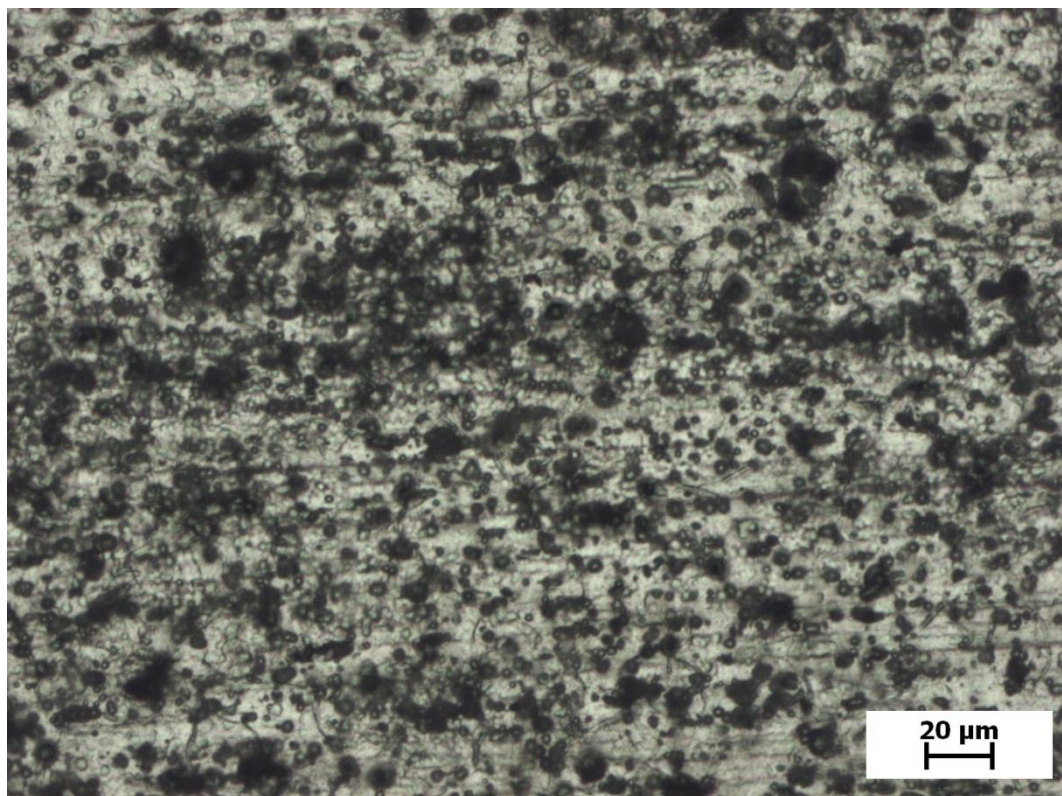
B.5 - Neutěsněno



**Příloha C - Snímky struktury povrchu vzorků, zvětšení 200×**

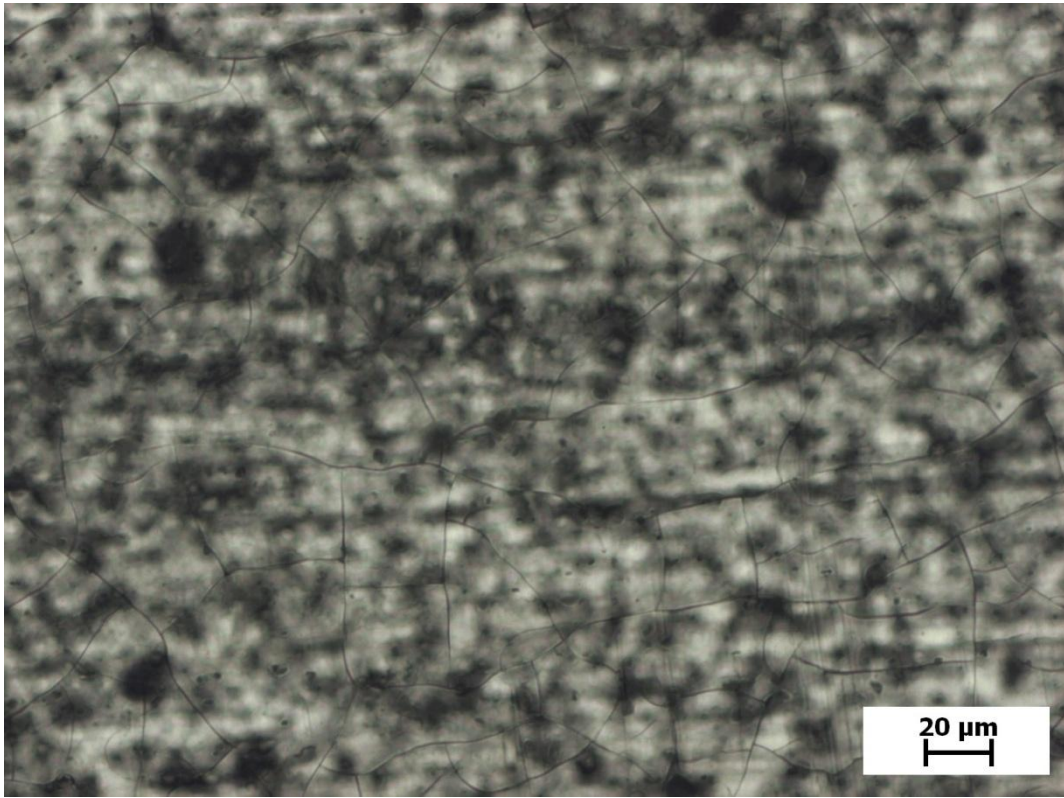


C.1 - Horké utěsnění

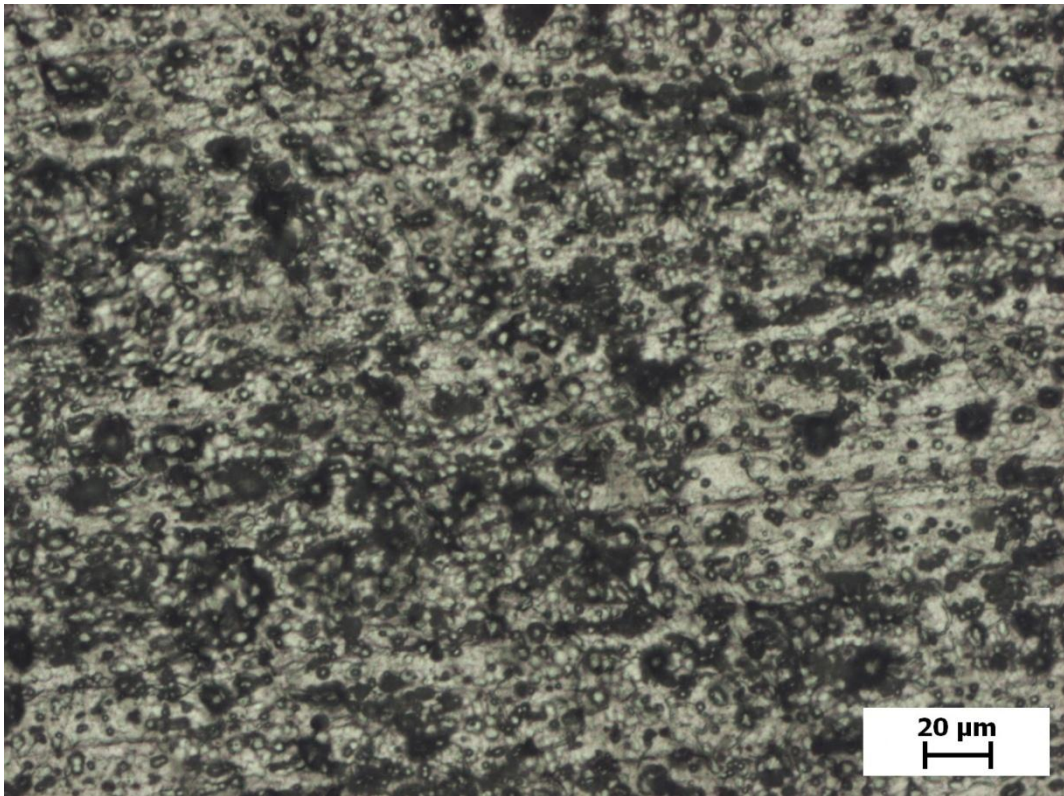


C.2 - HNA



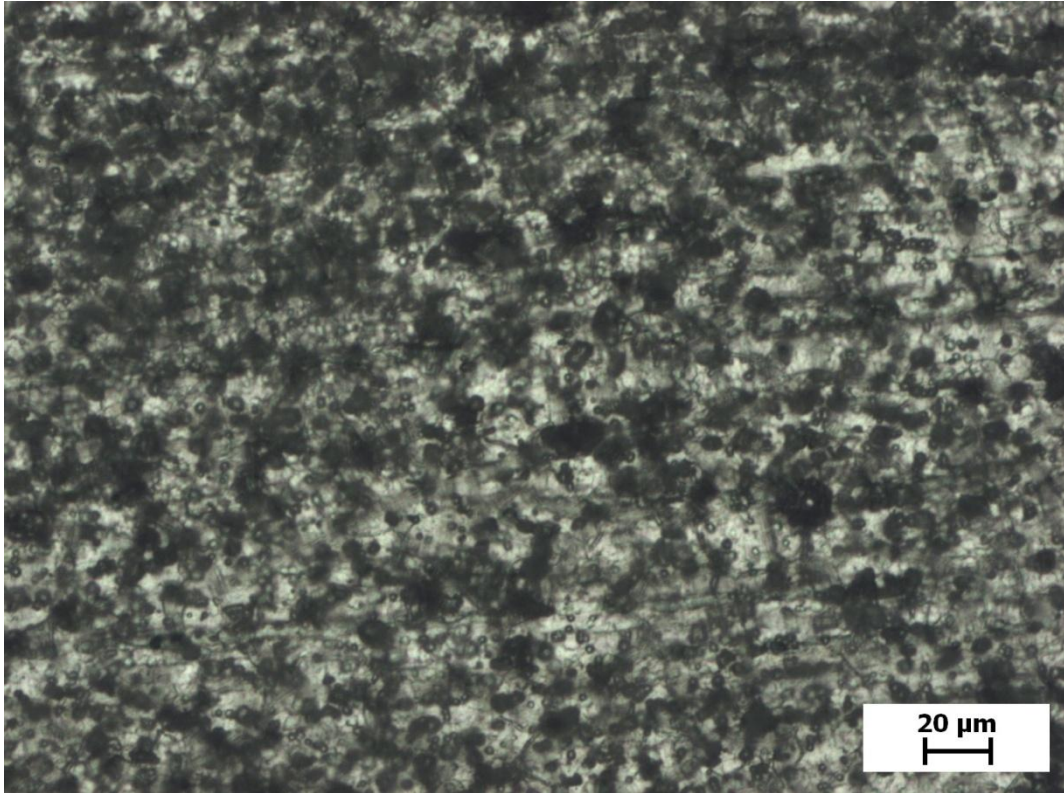


C.3 - HNA (zaostřeno na praskliny)

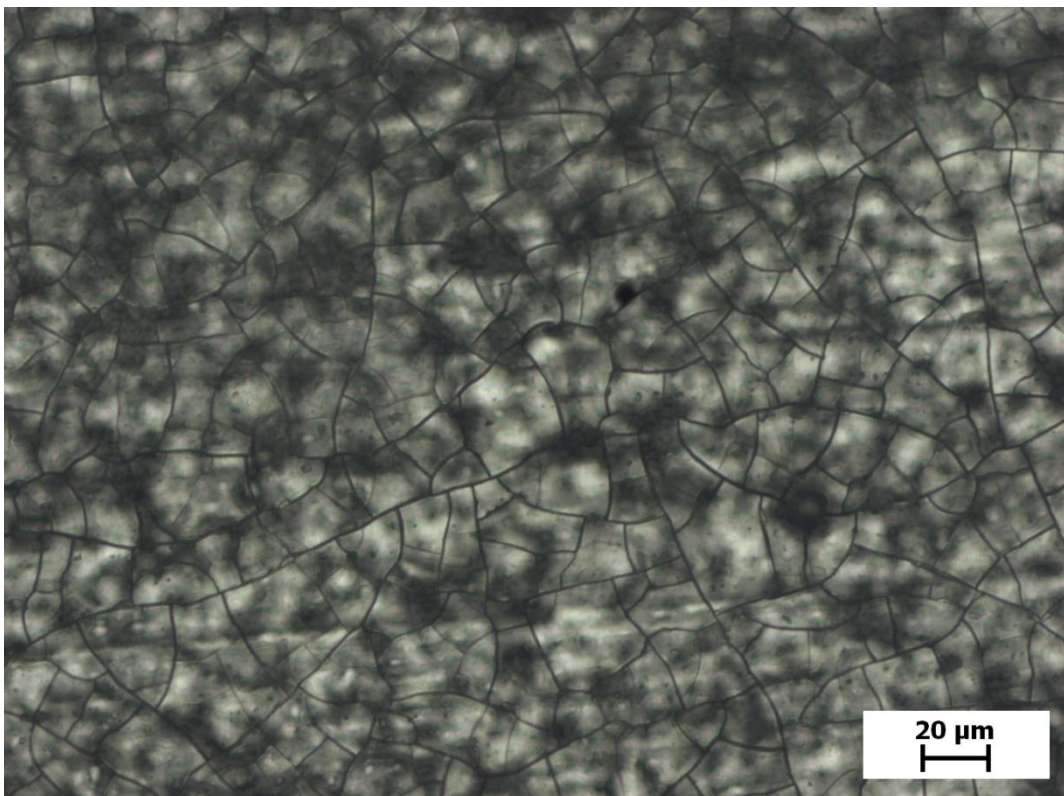


C.4 - UKS

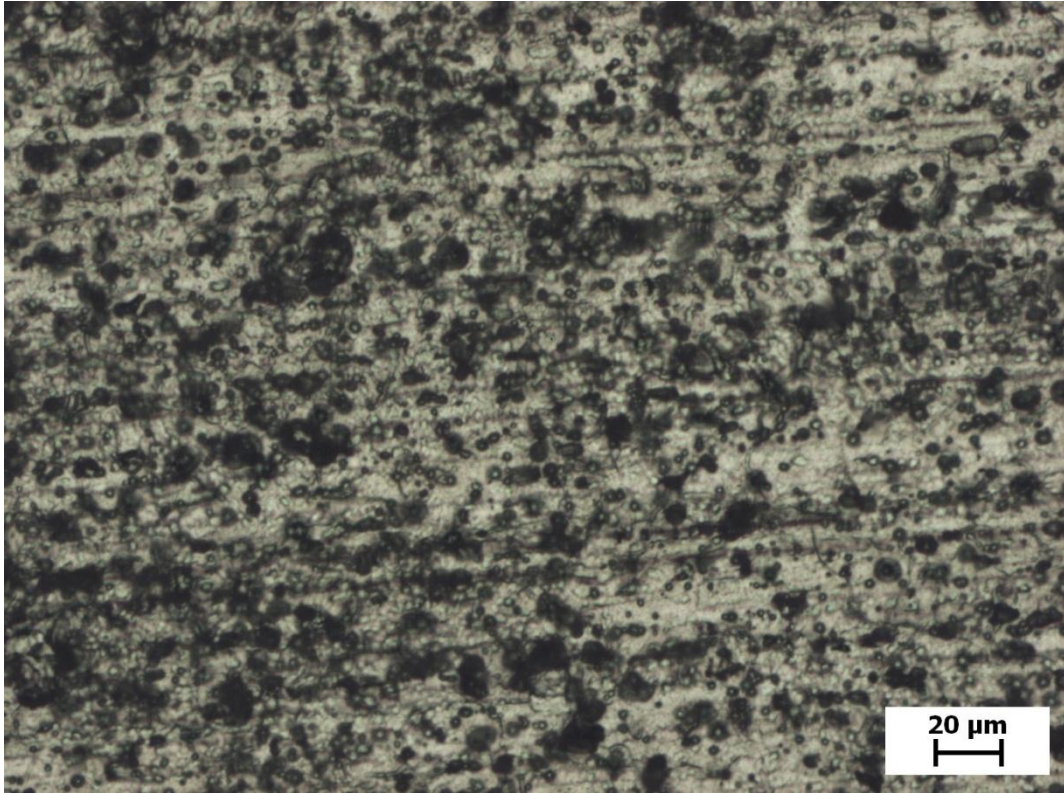




C.5 - Studené utěsnění



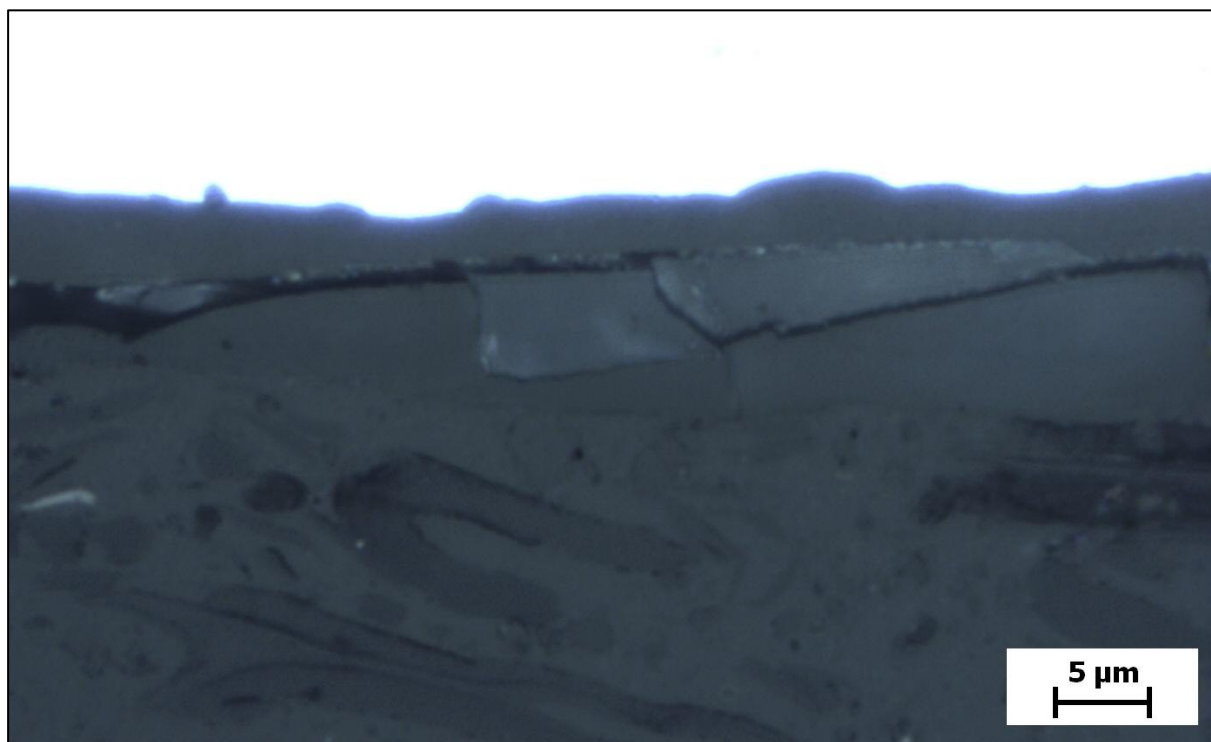
C.6 - Studené utěsnění (zaostřeno na praskliny)



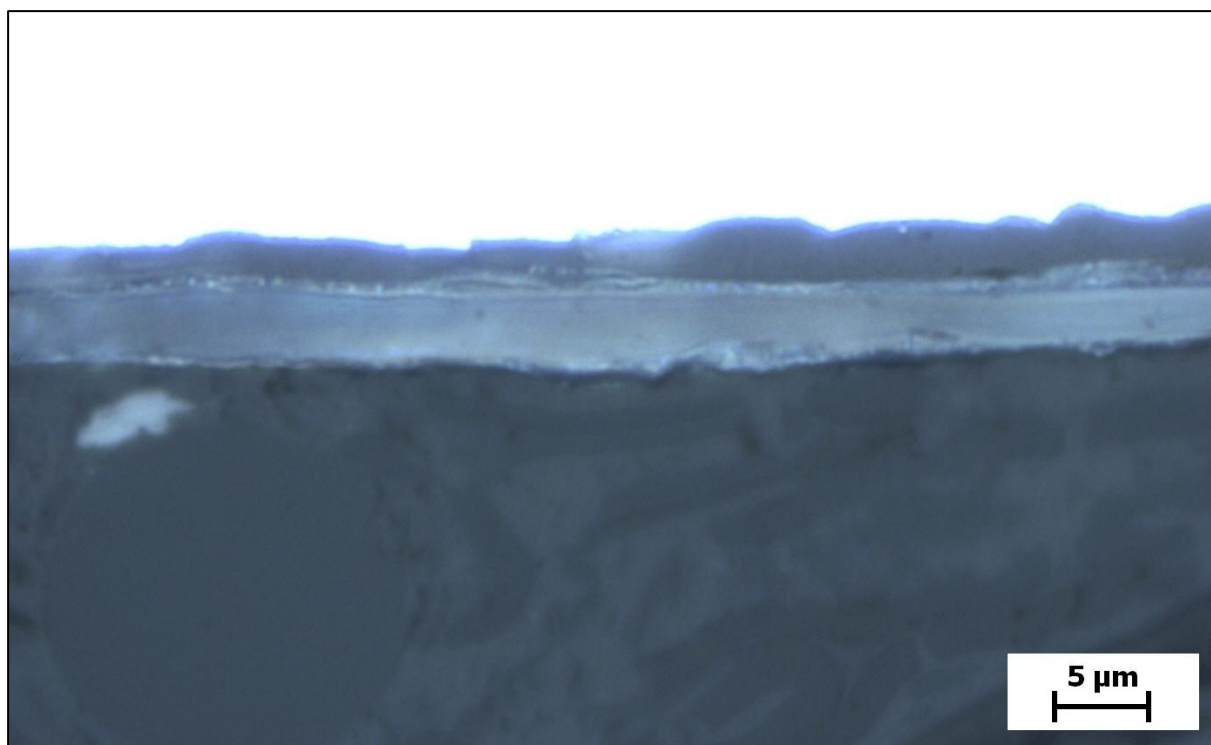
C.7 - Neutěsněno



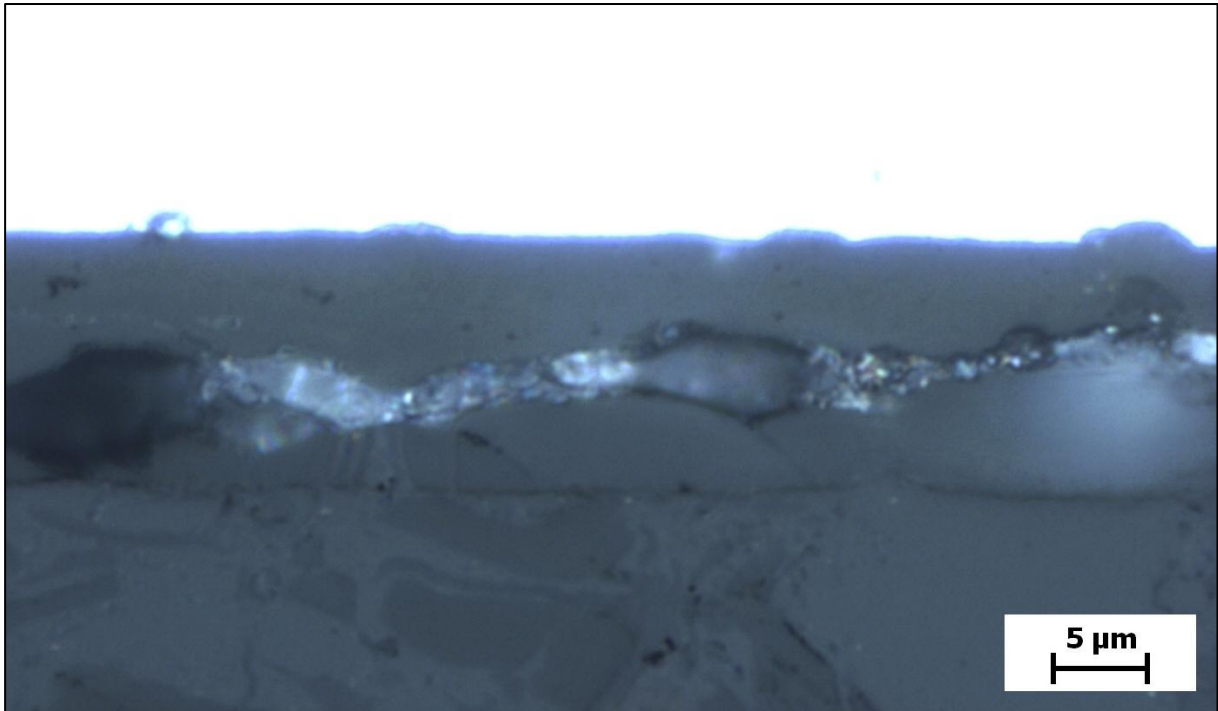
**Příloha D - Snímky z metalografického výbrusu před a po zkoušce chemické odolnosti, zvětšení 1000×**



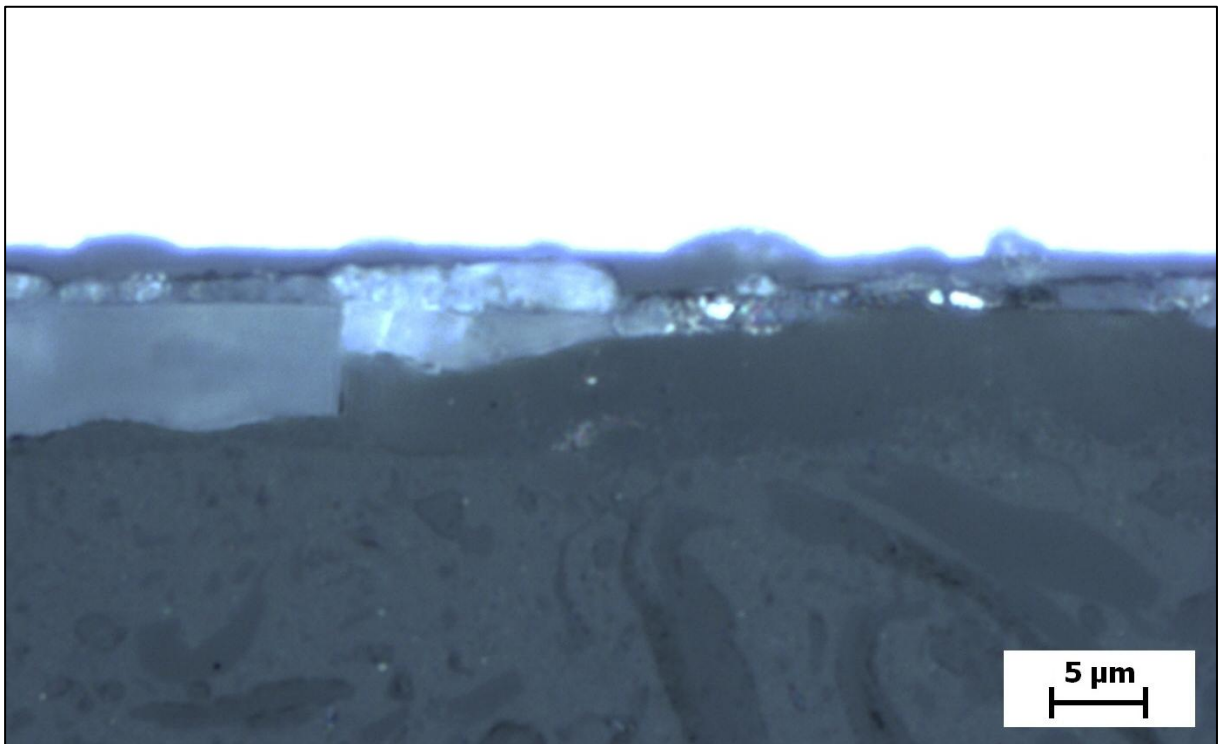
D.1 - Horké utěsnění (před zkouškou)



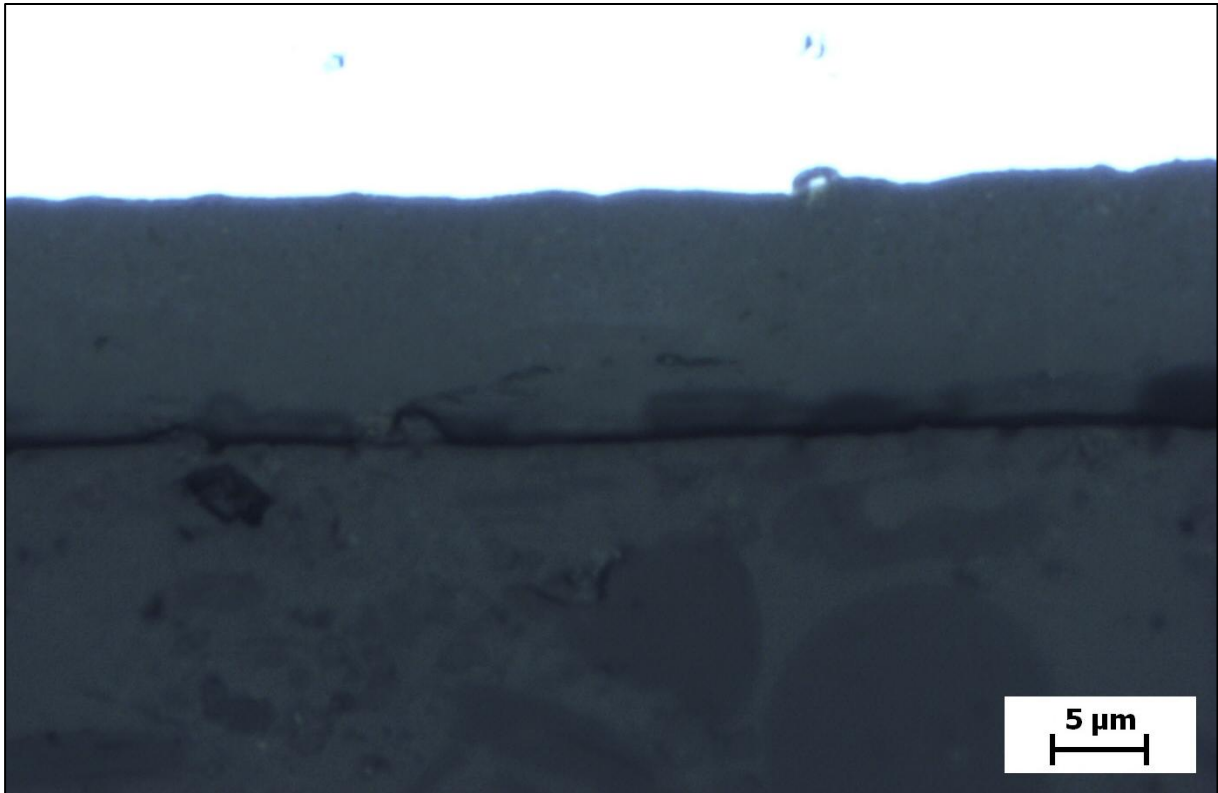
D.2 - Horké utěsnění (po zkoušce)



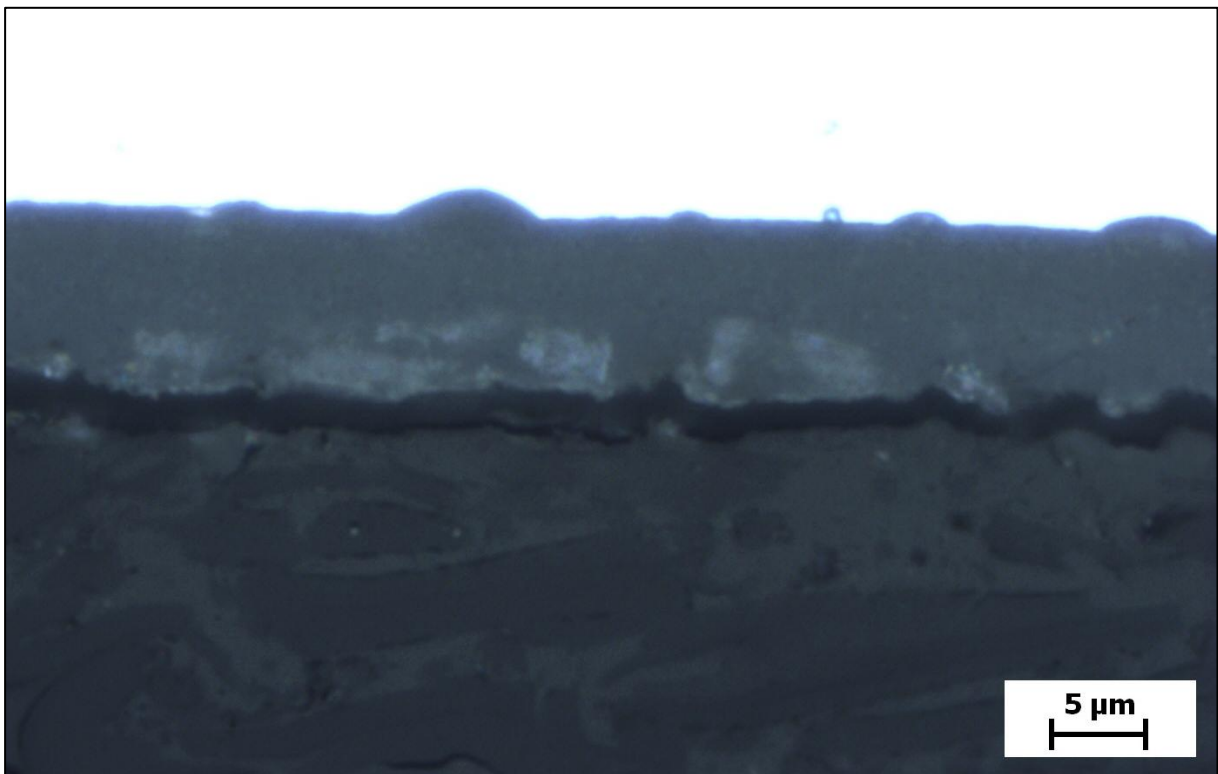
D.3 - HNA (před zkouškou)



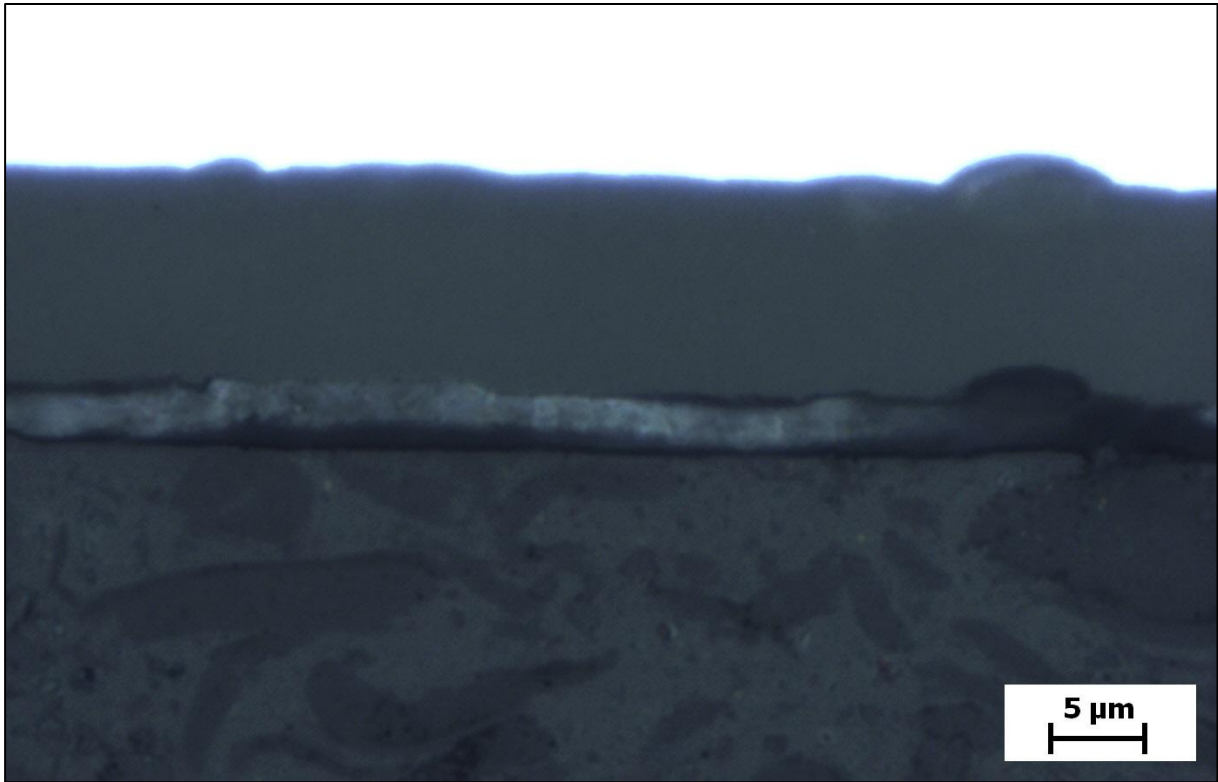
D.4 - HNA (po zkoušce)



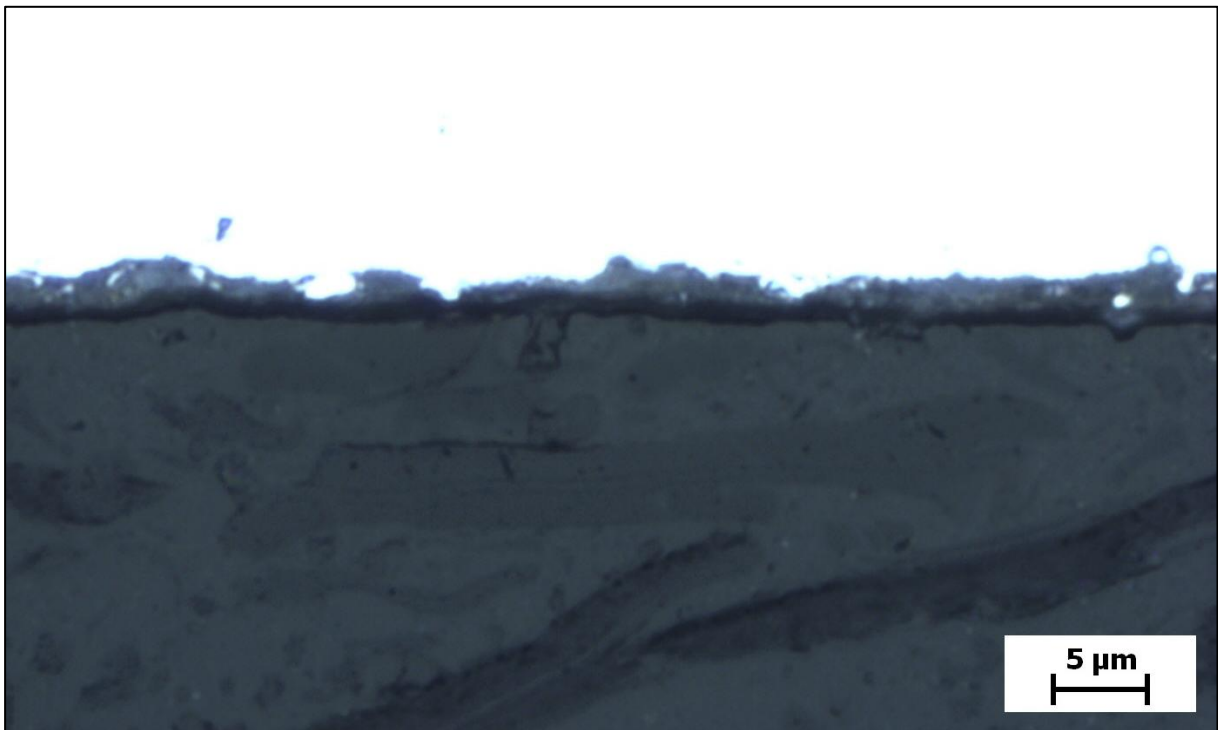
D.5 - Studené utěsnění (před zkouškou)



D.6 - Studené utěsnění (po zkoušce)

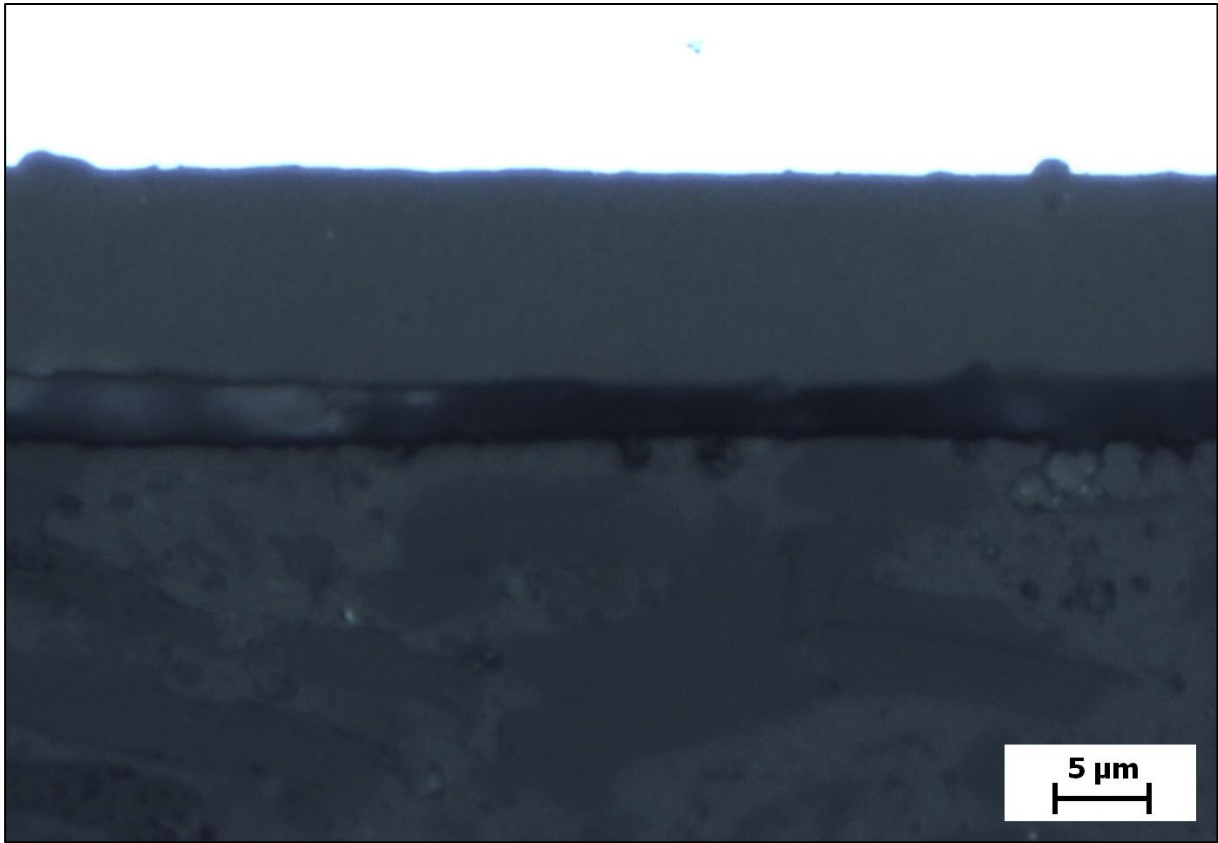


D.7 - Neutěsněno (před zkouškou)



D.8 - Neutěsněno (po zkoušce)





D.9 - UKS