

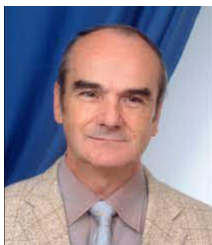
Alumíniumötvözetek anodizálása (eloxálása) – kihívások és megoldások

Anodizing surface treatments of aluminium alloys – Challenges and solutions

DR. TÖRÖK TAMÁS ISTVÁN

professor emeritus

Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar,
Fémelőállítási és Öntészeti Intézet



A mintegy 6–12 tömeg% szilíciumtartalmú alumíniumötvözetekből készült öntvények eloxálással történő felületkezelése során az egyéb ötvözőelemek, különösen a vas és a réz anyagszerkezeti hibákat is okozó hatását saját (GD OES vizsgálat) és friss irodalmi forrásokból vett kísérleti eredmények alapján elemizzük. Emellett említésre kerülnek az anodizálással felületoxidált alumíniumötvözetek olyan újszerű utókezelési eljárásai (pórustömítés, passziválás), amelyek a REACH előírásai szerint már nem minősülnek veszélyes, toxikus hatású kezelőanyagoknak.

The aluminum processing industry in Hungary works with a great variety of malleable and casting aluminum alloys where anodizing of the aluminum products is usually done by service providers who surface finish (i.e. anodize or anodize/pre-treat and powder paint) the aluminum parts. For anodizers, still the greatest challenge is the proper electrochemical surface oxidation of the aluminum castings containing high amounts of silicon (~6–12 mass%), as well as copper, iron, magnesium, etc. Moreover, there is another challenge, namely the increasingly stringent environmental and health regulations, therefore, most anodizers are working with sulfuric acid base electrolytes and trying to introduce new (e.g. Cr(VI)-free) sealing chemicals.

Aluminium alloys used in most pressure die casting factories are primarily alloyed with silicon, which is a chemical element relatively resistant against oxidation, but improves the fluidity of the melts prepared for metallurgical casting the parts. Such alloys usually also contain a few percent of copper, iron and zinc, etc., which all have significant influence also on the phase composition, microstructure, and many other important physical, mechanical and chemical properties (thickness distribution, homogeneity, porosity, hardness, corrosion resistance, etc.) of the anodized oxide layer. In our case, while applying the GDOES technique, in depth distribution of all the original alloying as well as the later embedded elements, like S, O, and H could be detected with high accuracy. By supplementing the GDOES technique with SEM-EDS, XRF, XRD measurements, also the microstructure and phase composition (grain size, porosity, precipitates, inclusions, intermetallic compound phases, etc.) of the relatively thin anodized layers could be well explored, which help explain the causes of surface defects often observed on such casting alloys, especially when the surface of the as-cast parts are not properly cleaned (de-greased, abrasive blasted and/or machined) before anodizing. In the case of the most widely used pressure/die casting alloys, for example, those of AlSi9Cu3(Fe), AlSi11Cu2(Fe) and AlSi12Cu1(Fe) often must be pre-treated by removing several times 10 µm (up to 1 mm approx.) surface layers. In particular, it is of utmost importance, when the surface of pressure cast objects is subjected to sand/grit blasting, then oxidized with the so-called hard anodizing process, where the structure of the anodized layer is denser and much less structured than the normal/soft anodized ones. Nevertheless, most of the observed defects in the anodized layers can be traced back to the actual compositional characteristics of the aluminum alloy at its outermost surface region, because this produces a particular type of the anodized layer during the electrochemical surface oxidation.

Post-treatment operations (so-called hot or cold sealing) of the anodized parts also throw up challenges both for the operators and the developers. Although, by now there are many new post-treatment sealants (Na-acetate, Ce-acetate, Ce-nitrate, Ce-chloride, Na-silicate, Na-aluminate, LiOH, Mg-acetate and Ca-acetate, sol-gel treatments, etc.) and sealing processes described and evaluated in many scientific articles; unfortunately, there are only very few data currently available on the practical testing and accelerated corrosion resistance testing of these newly developed post-treating materials.

Therefore, further developments, i.e. solving the many pre-treatments then anodizing and post-treatment challenges, are highly needed and for sure must and will be driven by the many users and producers of the different anodized aluminium products from the cutlery makers to the high-tech aerospace industries.

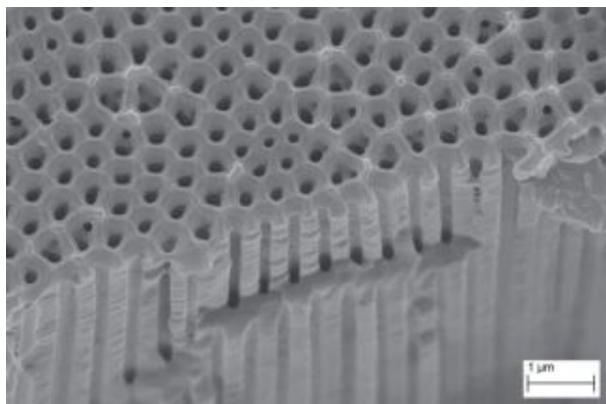
1. Bevezetés

A magyarországi alumíniumfeldolgozó ipar meglehetősen sokféle alakítható és öntészeti alumíniumötvözetekkel dolgozik. A hazai üzemekben gyártott alumíniumtermékek eloxálása többnyire a termékgyártóktól független szolgáltatóknál történik, amelyek többsége az anódos felületmódosítás (ún. eloxálás) után leggyakrabban porfestéssel készíti ki a hozzájuk beszállított alumínium alkatrészeket és késztermékeket. Közismert, hogy az eloxáló üzemek számára a legnagyobb kihívást a nagy mennyiségben (~6–12 tömeg%) szilíciummal, továbbá rézzel, magnéziummal stb. erősen ötvözött alumíniumöntvények, különösen a nyomásos öntéssel készült darabok anódos elektrokémiai felületeoxidálása jelenti [1]. Az alumínium ötvözőinek az eloxálhatóságra gyakorolt hatását a régebbi kiadású alumíniumipari kézikönyvek (pl. [2]) is röviden tárgyalják, ugyanakkor érdemesnek tartottuk néhány újabb aktuális kihívásra ráirányítani az alumínium felületkezelésében érdekeltek figyelmét.

2. Az alakítható, illetve az öntészeti alumíniumötvözetek eloxálása

Az anodizálással történő felületeoxidálás közel egy évszázados fejlődése során sokféle eljárásváltozat és elektrolit-összetétel került ipari bevezetésre, ugyanakkor részben az egyre szigorodó környezet- és egészségvédelmi előírások miatt napjainkban a legelterjedtebb eljárásokban kénsvavas elektrolitoldatokkal (ún. eloxáló fürdőkkel) dolgoznak, melyekben a veszélyes (toxikus) adalékok köre és mennyisége egyre csökken. Színalumínium tiszta kénsvavas elektrolitban történő eloxálása során az 1. ábrán szemléltetett, sajátos pórusos szerkezetű vékony, áttetsző alumíniumoxid (többé-kevésbé amorf Al_2O_3) réteg képződik.

Az anódos oxidálás során az alumínium elektronleadás (oxidáció: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) után a vizes kénsvoldatból oxigénionokkal (O^{2-}) reagálva építi fel



1. ábra. Eloxált alumínium sajátos oszlopos, nyitott pórusos felületi oxidrétege pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételen [3]

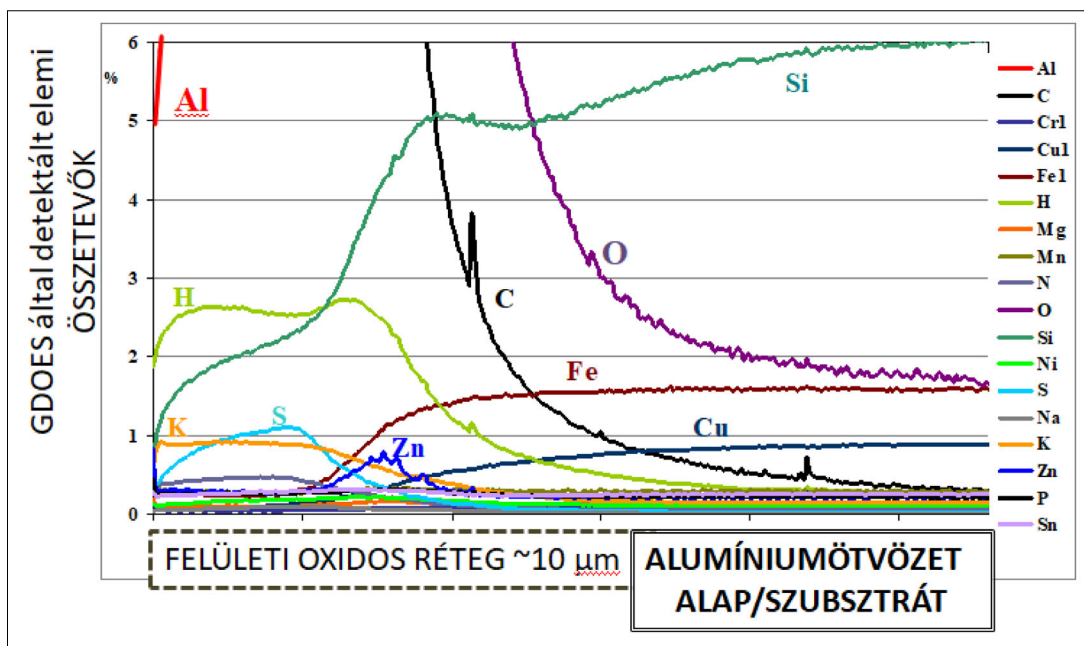
az 1. ábrán látható szerkezetű és elektromosan szigetelő Al_2O_3 -réteget, miközben a másik elektródon a leadott elektronokkal ekvivalens mennyiségben a vizes oldatból hidrogéngáz fejlődik (redukció: $3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{H}_2$). Színalumínium eloxálása során tehát többé-kevésbé homogén és egyenletes rétegvastagságú oxidbevonat kiépülésére (a bruttó elektrokémiai folyamatban: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$) lehet számítani, mely bruttó reakciónak a hajtóerejét a külső áramforrás biztosítja (megfelelő feszültségbeállítás és szabályozás mellett!). Mivel vizes kénsvoldatban a fémalumínium és a frissen képződött alumíniumoxid is képes (kémiaiilag) oldódni, ezért a színalumínium eloxálása során is számolni kell a fürdő oldott alumíniumsulfát- ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -) tartalmának a növekedésével. Mivel a tiszta fém Al és tiszta vegyszerek alkalmazása esetén egyéb mellékreakciókkal nem kell számolni, ezért innen közelítve is elfogadható és helytálló az a gyakorlati tapasztalat, hogy az ötvözetlen alumínium általában „könnyen és jó minőségben” eloxálható. Meg kell azonban jegyezni, hogy az anodizálás üzemi paramétereinek (hőmérséklet, fürdőösszetétel stb.) megfelelő változtatásával az 1. ábrán látható „normális” rétegszerkezettől jelentős mértékben eltérő, például tömörebb és kevésbé pórusos, ún. keményelox réteg is kialakítható, az adott felhasználási célhoz igazodva.

A mai ipari gyakorlatban a kisebb ötvözetartalmú, ún. alakítható alumíniumötvözetek jó részénél már nem jelent túl nagy kihívást ezekből az ötvözetekből készült darabok (többnyire sajtolt és hengerelt termékek) eloxálása, noha a veszélyes anyagok, vegyszerek használatára vonatkozó egyre szigorúbb előírások (REACH rendelet) és az energiatakarékosság kényszere ezen a területen is folyamatosan ad feladatot az üzemeltetőknek és a kutató-fejlesztő mérnököknek.

3. Nyomásos öntéssel készült termékek eloxálása

Elsősorban a megolvasztott alumínium folyékonyságának a javítása (viszkozitásának a csökkentése és ezáltal a könnyebb és jobb formatöltés) érdekében ötvözik az alumíniumot szilíciummal, de emellett az öntészeti alumíniumötvözetek általában pár százalékban egyéb ötvözőket (Cu, Fe, Zn, ...) is tartalmaznak. Ezen ötvözők pedig jelentős hatással vannak az anodizálás közben kiépülő felületi oxidos (elox-) réteg elemi kémiai összetételére, mikroszerkezetére és sok meghatározóan fontos fizikai, mechanikai és kémiai tulajdonságára (vastagságeloszlás, homogenitás, porozitás, keménység, korrózióállóság stb.).

Egyfajta másodlagos öntészeti alumíniumötvözetből készült darab kénsvavas fürdőben végzett és mintegy 10 μm vastag oxidos rétegvastagságig eloxált felületi GD OES [4] mélységprofilján (2. ábra) jól látható, hogy az Al-ötvözet Si-tartalma teljesen az



2. ábra. Egyfajta öntészeti (Al-Si(Cu, Fe)) alumíniumötvözet felületi alumíniumoxid (elox-) rétegében kisebb (max. pár százalékos) mennyiségben detektált kémiai elemek (Si, Fe, Cu, S, H, K, Zn) mélységprofiljai

eloxált darab külső felületéig kimutatható volt, de az eloxréteg és az alumíniumötvözet hordozó közötti „átmeneti/kapcsolódási” tartományban a Fe, Cu és Zn összetevők is detektálhatók voltak. Az alumíniumoxidos eloxrétegben kimutatott kén (S) pedig bizonyosan a kénsavas vizes oldatból épült be az elektrokémiai oxidálás során. Mivel a GD OES spektrometriás vizsgálat a szilárd minták közel átlagos és kémiai elemi összetevőinek mélység szerinti eloszlásáról ad információt, ezért ezt az elemanalitikai módszert gyakran ki szokták egészíteni optikai és elektronmikroszkópos (SEM), továbbá többféle „röntgenes” (pl. XRF, XRD, EDS) és egyéb vizsgálatokkal, amennyiben a viszonylag vékony eloxrétegek finomszerkezetét és fázisösszetételét (szemcsézet, pórusok, kiválások, zárványok, intermetallikus vegyületfázisok stb.) is szükséges pontosabban feltérképezni.

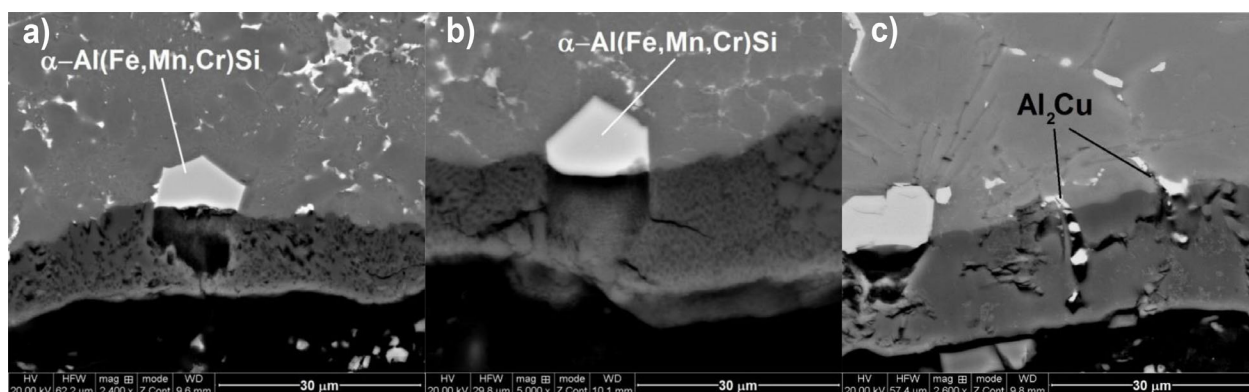
Caliari és munkatársai [1] éppen abból a célból végeztek el számos nagyműszeres vizsgálatot, hogy az elterjedten használt (AlSi9Cu3(Fe), AlSi11Cu2(Fe) és AlSi12Cu1(Fe) anyagminőségű) öntészeti ötvözetekből nyomásos öntéssel készült, majd eloxált darabok felületközeli tartományaiban az eloxálás közben kialakuló hibák (vékonyabb vagy hiányos/szakadozott eloxréteg, repedések, zárt vagy nyitott pórusok, beépült zárványok stb.) főbb kiváltó okaira rámutathassanak.

A nyomásos öntészeti gyártástechnológia sajátoságaiból (olvasztás, olvadékezelés, segédanyagok, adagolás, formatöltés, egyéb üzemviteli beállítási paraméterek, hőmérséklet-szabályozás, az olvadék-szilárdulás körülményei stb.) adódóan a nyomásos

öntéssel készült darab „nyers” felületállapota megfelelő felület-előkészítési műveletek nélkül általában nem alkalmas az anodizáló felületmódosító művelet jó minőségben történő elvégzésére. Ezért eloxálás előtt az öntvényből gyakran lekopatnak (pl. szemcse-szórással) vagy lemunkálnak (pl. esztergálással vagy marással) néhányszor 10 μm (legfeljebb 1 mm körüli) réteget [5]. Különösen a koptató igénybevételnek is kitett nyomásos öntéssel készült darabok felületét ezt követően gyakorta ún. keményelox eljárással oxidálják, mely eloxréteg szerkezete tömörebb és sokkal kevésbé „struktúrált” megjelenésű, mint az 1. ábrán szemléltetett „normálox”-réteg. Mindamelllett az eloxált rétegekben észlelhető hibák jó része mind a kétféle típusú (az amerikai MIL-A8625 specifikáció [6] szerint Type II, illetve Type III) eloxálás esetében visszavezethető az alumíniumötvözet felületközeli tényleges összetételi jellemzőire, hiszen ebből alakul ki az elektrokémiai oxidálás során a fentebb már bemutatott sajátos struktúrájú eloxréteg.

3.1. Az intermetallikus vegyületfázisok hatása

Timelli és munkatársai több közleményükben [1, 5, 7] is foglalkoztak a ~9–12 tömeg% Si-tartalmú öntészeti ötvözetek eloxálásának kérdéskörével, széleskörűen tanulmányozva az eloxált felületek minősítő jellemzőit és a befolyásoló tényezők hatását. Ez utóbbiak közül szükségesnek véljük kiemelni az öntészeti alumíniumötvözetek fentebb már említett főbb ötvözőinek a hatását. Az AlSi12Cu1(Fe), az AlSi9Cu3(Fe) és az AlSi11Cu2(Fe) ötvözeteknél például a 3a–c ábrán külön is megjelölt vegyületfázisok környeze-



3. ábra. Az AlSi12Cu1(Fe) ötvözet a), az AlSi9Cu3(Fe) ötvözet b), továbbá az AlSi11Cu2(Fe) ötvözet c) felület eloxrétegeinél azonosított intermetallikus vegyületfázisok miatt kialakult hibahelyek. (Az ábrák engedéllyel lettek átvéve az [1] közleményből)

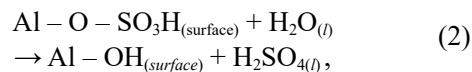
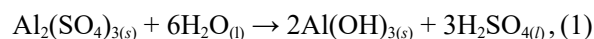
tében a keresztmetszeti csiszolatokról készült elektronmikroszkópos (SEM) képeken nagyon jól kivehető az eloxréteg anyaghiányos (pórusos) szerkezete, melyet a jelölt intermetallikus fázisoknak a mátrix alumíniumtól jelentősen eltérő kémiai oxidációs hajlamával lehet magyarázni. Elsődlegesen a vizsgált öntészeti alumíniumötvözetek vastartalmából adódóan, az alumíniumolvadékból nagyobb kristálméretű (primér, rögzös) és vasban dúsabb $\alpha\text{-Al}_x(\text{Fe, Mn, Cr})_y\text{Si}_z$ fázisok is képződhetnek (3a,b ábra), melyek körül gyakran nem alakulhat ki összefüggő eloxréteg. Ezzel szemben az ilyen típusú öntészeti ötvözetek eutektikus fázisának apróbb szilícium (Si) kristálykái zömében képesek beépülni az eloxrétegbe úgy, hogy anodizálás közben legfeljebb a felületük oxidálódik csekély mértékben [7].

Természetesen a 3. ábrán látható, mintegy 10–25 μm vastag eloxréteg inhomogén struktúrájú kiépülését nem csak a példaként bemutatott „idegen” fázisok/kiválások/zárványok akadályozhatják, de az ilyen intermetallikus fázisoknak az anodizálásra gyakorolt hatásával valamennyi alumíniumötvözetnél számolni kell. Természetesen a kénsavas eloxáló fürdő (elektrolitoldat) legnagyobb koncentrációjú összetevőjéből (H_2SO_4) is beépülnek elemek az eloxrétegbe, például a kén is, ahogy a 2. ábrán a kén (S) mélységprofil-görbéjéből ez egyértelműen látható.

3.2. Eloxált darabok utókezelése (pórustömítés)

Alumíniumötvözetek eloxálásának egyik fontos célja az alumínium korrózióval szembeni védelme [8]. Az anodizált alumíniumtermékek felületi eloxrétege sohasem tömör (lásd pl. az 1. és 3. ábrát), ezért a pórusok lezárása (ún. tömítése) céljából nagyon gyakran alkalmaznak valamilyen alkalmas utókezelést. Ezek közül a leelterjedtebb a növelt hőmérsékleten ($\sim 95^\circ\text{C}$ -on) tiszta forró vízben történő kémiai átalakítása (hidrolízis reakcióval) a pórusok felületén az alumíniumoxidnak alumíniumoxid-hidroxidokká ($\text{Al}(\text{OH})_3$ és

$\text{AlO}(\text{OH})$ vegyületekké), melyekkel – nagyobb térfogatuk lévén – a kicsinyke nyitott pórusok lassan fel(ki) töltődnek és eltömődnek [9]. Eközben természetesen az eloxrétegbe beépült egyéb összetevők is részben átalakulhatnak, mint például ahogy az eloxréteg kötött kéntartalma az alábbi reakciók szerint [10, 11]:

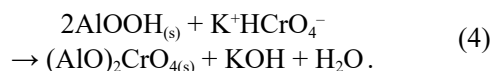


Hasonló vizes oldatos vegyszeres utókezelésekkel az eloxált alumíniumtermékek színezhetők is [9], de a pórustömítés ez utóbbi esetben is gyakorta alkalmazott eljárás.

Kifejezetten a pórustömítés és korrózióvédelmi passziváláscélú utókezelések köre egyébként napjainkban sok kutató érdeklődését felkeltette, részben az egyre szigorodó környezet- és egészségvédelmi előírások miatt [12]. A légi járműgyártásban használt alumíniumötvözetek felületkikészítésére régtől használt és jól bevált utókezelés a kromátos vizes oldatos eljárás. A króm(VI) vegyületeket tartalmazó oldatok $\text{pH} \leq 6$ esetén az eloxált darab pórusainak falát alkotó AlOOH réteggel például az alábbi reakció szerint:



míg a semlegeshez közelebb, $\text{pH} \geq 6$ esetén, a (4) reakció szerint képződik vízben többé-kevésbé oldhatatlan csapadék a pórusokban [12]:



A (3) és (4) reakciókban tehát kromát- (Cr(VI)-tartalmú) vegyületek keletkeznek, melyek kiváltása egyre sürgetőbb feladat, lévén a kromátok erősen rákkeltő hatásúak. Emellett az ún. hidegtömítő ($< 35^\circ\text{C}$ -os vizes oldatokkal történő) eljárásokhoz használt nikkelsók (nikkel-acetát, nikkel-fluorid) ugyancsak eny-

hén toxikusnak minősítettek nikkeltartalma miatt, ez utóbbi alternatív utókezelő eljárás is várhatóan kiváltásra kell kerüljön az ipari gyakorlatból. *Ofoegbu és szerzőtársai* [12] kéttucat, a közelmúltban megjelent tanulmányban megjelent alternatív utókezelő tömítőanyagot (Na-acetát, Ce-acetát, Ce-nitrát, Ce-klorid, Na-szilikát, Na-aluminát, LiOH, Mg-acetát és Ca-acetát, szol-gél kezelések stb.) és eljárást kritikusan elemezték; továbbá *Peltier és Thierry* a még ennél is frissebb összefoglaló közleményükben [13] az alternatív megoldások előnyeit és hátrányait is bemutatják, megemlítve, hogy ezek az újabban kidolgozott utókezelő anyagok gyakorlati kipróbálásáról és a gyorsított korrózióállósági vizsgálatokról egyelőre nagyon kevés adat áll rendelkezésre.

Összefoglalás

Elsődlegesen a kémia összetételükből adódóan, az öntészeti alumíniumötvözetek megfelelő minőségű felületi elektrokémiai oxidálása (anodizálás = eloxálás) még napjainkban is számos kihívást jelent az üzemeltetőknek és a kutató-fejlesztőknek egyaránt. Az anyagvizsgálatban ma már egyre elterjedtebben rendelkezésre álló nagyműszeres technikák (GD OES, SEM, EDS XRF, XRD stb.) alkalmazásával sok olyan részfolyamat részleteit és mechanizmusát felderítették a kutatók, amelyek összetételei és szerkezeti hibákat okozhatnak az eloxrétegben. A bemutatott esetekben kifejezetten nagy, mintegy 9–12 tömeg% mennyiségű szilíciumot tartalmazó öntészeti ötvözeteknél gyakran nem is elsődlegesen az anodizáláskor egyébként alig oxidálódó Si, hanem az egyéb, különösen a Fe és a Cu ötvözők szerepe a meghatározó a felületi hibák kialakulásában. Az alumíniumoxidos eloxréteget tekintve, a Si részleges beépülése mellett, az eloxáló fürdőből beépülő egyéb összetevőkkel is számolni kell, ami a legelterjedtebben használt kénsavas eloxáló fürdők (*Type II* és *Type III* típusú anodizálás) esetén a S, például az Al–O–SO₃H jellegű oxidos kötött formában. A sajátságosan nagy belső porozitású eloxréteg kifelé nyitott pórusai falának anyagát tehát nem tekinthetjük tiszta Al₂O₃-vegyületnek, s ez a tény is szerepet játszik a különféle vegyszeres vizes oldatos utókezelő eljárások eredményességében, melyek elsődleges célja ezen nanopórusok nyílásainak a lezárása, ún. tömítése. Ezen a területen ugyancsak adódnak új kihívások a kutatók és fejlesztők számára, mivel például a Cr(VI)-tartalmú vegyszeres passzíváló utókezeléseket az eloxáló üzemeknél hamarosan még a védelmi és repülőipari területeken is előbb-utóbb ki kell váltani.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom *Fehér Imre* úrnak, az Alumínium Felületkezelők Magyarországi Szövetsége (AFMSZ) titkárának a kéziratához fűzött értékes szakmai tanácsaiért.

IRODALOM

- [1] *D. Caliani, G. Timelli, T. Salata, G. Cavagnini, S. Maestri*: Surface defects of anodized HPDC Al alloy components, *La Metallurgia Italiana* (2016) n. 6 69–72.
- [2] Alumínium kézikönyv, Főszerk.: Dr. Domony András, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967, 592–593.
- [3] „Anodizing – functional and decorative refinement of aluminum parts”, Aalberts surface treatment BRIEF INFORMATION, p. 10 <https://www.aalberts-st.com/uploads/2021/04>
- [4] *Török T., Szirmai G., Orosz V.*: Plazmagerjesztésű (GD) optikai emissziós spektroszkópiás mélységprofil-elemzés alkalmazási lehetőségei bevonattechnikai és korróziós területeken, *Korróziós Figyelő* (2011) 51(5) 99–105.
- [5] *D. Caliani et al.*: Microstructural and tribological investigations of diecast and hard anodized AlSiCu alloys, *Surface and Coatings Technology* 352 (2018) 462–473.
- [6] Military Specification – Anodic Coatings For Aluminum And Aluminum Alloys, 1993.
- [7] *G. Scampone, G. Timelli*: Anodizing Al-Si Foundry Alloys: A Critical Review, *Advanced Engineering Materials* 2022, 2101480 www.aem-journal.com
- [8] *Lichtenbergerné dr. Bajza E., Komjáti Imre, dr. Vértes Katalin*: Alumínium korrózió, Műszaki Könyvkiadó 1983.
- [9] *Dömölki Ferenc*: Az alumínium eloxálása, II. 3. fejezet (313–346 o.), Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek, Szerk.: Török Tamás, Miskolci Egyetem, 2004
- [10] *E. Rocca et al.*: Chemical reactivity of self-organized alumina nanopores in aqueous medium. *Acta Mater.* 59 (2011) 962–970.
- [11] *E. Rocca et al.*: Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide. *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 905–911.
- [12] *S. U. Ofoegbu et al.*: The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance, *Coatings* 2020, 10, 226; DOI: 10.3390/coatings10030226 (55 pages)
- [13] *F. Peltier, D. Thierry*: Review of Cr-Free Coatings for the Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys, *Coatings* 2022, 12, 518. <https://doi.org/10.3390/coatings12040518>