

Posuzování kvality anodických vrstev na hliníku

Martin Hublar, IDEAL-Trade Service spol. s r.o. (Surface Quality Institute)

Představení

Vážení čtenáři, naše společnost IDEAL-Trade Service spol. s r.o. působí v oblasti povrchových úprav již více než 25 let. Snažíme se být profesionálním partnerem pro naše zákazníky nejen v České a Slovenské republice. Už třetí desetiletí se zabýváme dodávkou investičních celků v oblasti povrchových úprav. Postupem času se naše služby rozšířily o dodávky chemických technologií, maskovací a závěsovou techniku. V provozech často řešíme spoustu provozních i kvalitativních problémů, které se snažíme ve spolupráci s klienty úspěšně řešit. Právě díky těmto zkušenostem jsme se rozhodli založit další oddělení naší firmy: „Surface Quality Institute“ (SQI; www.sqi.cz). Tento nově rozvíjející se institut je zaměřen hlavně na vzdělávání a testování stávajících i nových technologií v oblastech povrchových úprav.

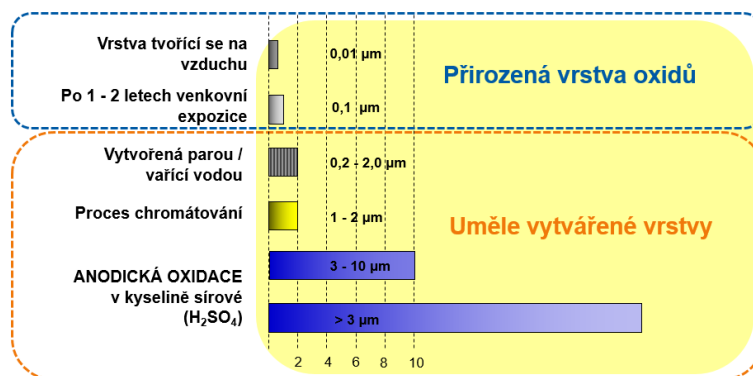


Obr. Logo SQI

Úvod

V tomto příspěvku bych Vás rád seznámil s jednou z oblastí působení SQI a to testování kvality v oblasti Anodické oxidace a s normami, ze kterých se při těchto testech vychází. Následně pár nejběžnějších testů také více upřesnil. Ale na úvod je potřeba si oxidační vrstvu trochu lépe popsat, tak abychom pochopili co a jak vlastně testovat.

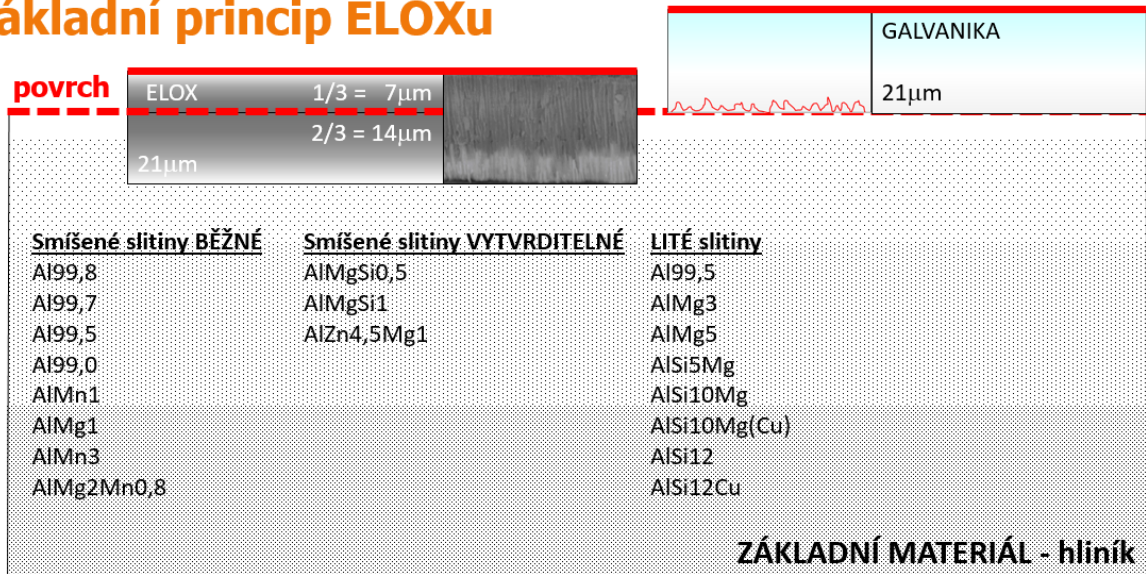
Anodická oxidace hliníku neboli eloxování hliníku, často také označované zkráceně jako „elox“, vytváří na povrchu hliníku ochrannou vrstvu oxidu. Vznik této oxidické vrstvy na povrchu hliníku není žádná novinka. Čistý hliník je velice reaktivní a na vzduchu vzniká oxidační vrstva (Al_2O_3) samovolně (Síla vrstev na hliníku – porovnání na obrázku 001). Bohužel tloušťka této vrstvy se pohybuje od 0,01 do 0,1 μm a nemá námi požadované vlastnosti (vzhled, barvu, odolnost). Vzhledem k tomu že nám tato pasivační vrstva Al_2O_3 nevyhovuje, je potřeba ji před samotnou řízenou oxidací odstranit a připravit vrstvu novou - dle našich požadavků (síla, tvrdost...). Pro dosažení a možnost reprodukovatelnosti výsledků je nutné celý tento proces tvorby vrstvy dokázat řídit a udržet jej stále ve stanovených mezích. Proces tvorby oxidické vrstvy je závislý na technologii, ale i na kvalitě / složení námi eloxovaného materiálu.



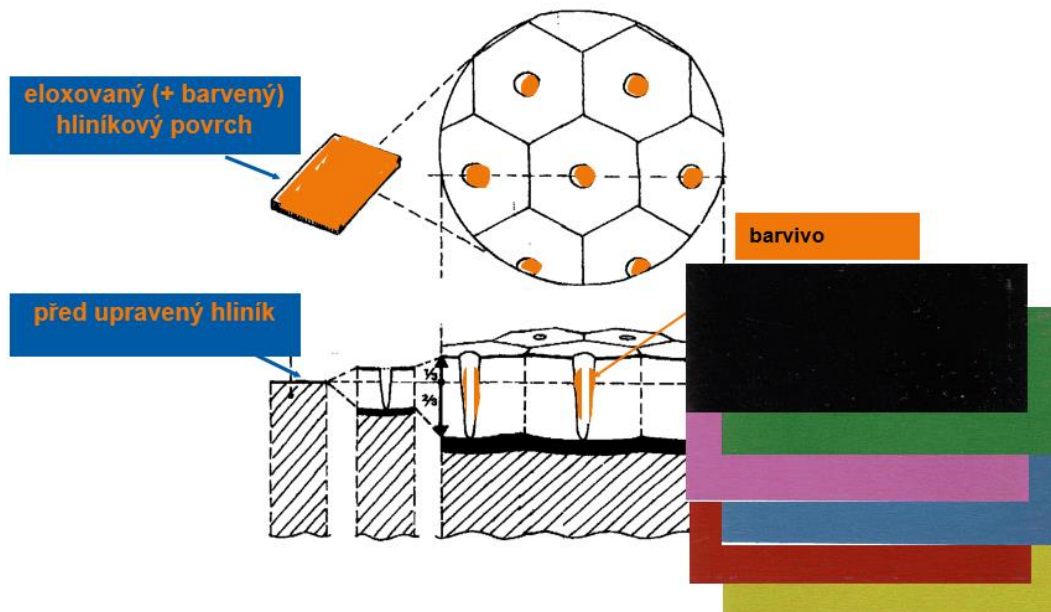
Obr. 01

Vznik této vrstvy je elektrochemický proces řízené oxidace anody za působení stejnosměrného proudu na elektrolyt (nejčastěji H_2SO_4), kde záporným pólem jsou katody a kladným pólem – anodou jsou eloxované díly. Zde vzniká uměle vytvořená oxidická vrstva, jež je složena z hydratovaného oxidu a následně po utěsnění vzniká monohydrát ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). Během tohoto procesu dochází k rozpouštění základního materiálu a tvorbě oxidické vrstvy. Pokud proces probíhá řízeně - 2/3 této oxidické vrstvy budou pod původní hranicí materiálu a 1/3 nad touto hranicí (obrázek 02 a 03). Toto zapuštění vrstvy do základního materiálu je jedním z hlavních rozdílů oproti klasickému galvanickému nanášení ochranných vrstev.

Základní princip ELOXu



Obr. 02



Obr. 03

Testování dle požadavků:

Oxidickou vrstvu jsme si jen velice hrubě popsali, ale nyní si můžeme alespoň trochu představit jak vzniká. Musíme si však položit otázku, co od ní vlastně očekáváme - dekorativní / funkční / odolný povrch. Je potřeba zjistit čemu všemu bude náš eloxovaný díl v budoucnu vystaven. Zda bude vystaven vlhkosti, chemikáliím, UV záření či jiným dalším faktorům. Většinou platí, že nemohu zlepšovat všechny vlastnosti najednou = vzhled x funkční vlastnosti a podobně. Po upřesnění těchto podmínek je možné zvolit vhodnou technologii přípravy oxidické vrstvy a následně testy pro její kontrolu. Tyto testy je potřeba volit s ohledem na všechny budoucí možné vlivy a faktory kterým bude díl v průběhu své životnosti vystaven, tak aby testy obsáhly všechny požadované faktory.

Vzhledové vlastnosti; barva, lesk, odrazové vlastnosti

Funkční vlastnosti; síla vrstvy, kvalita utěsnění této vrstvy, mechanické odolnosti (elasticita, tvrdost, ořezuvzdornost), chemická odolnost, teplotní odolnost, odolnost povětrnostním vlivům (korozní odolnost, světlostálost)

Závěrem volby těchto metod testování jedno důležité upozornění: pokud chci, aby tento test šel zopakovat a nejen ve vaší laboratoři, je nutné postupovat podle norem (případně si normu vytvořit). A tady se dostáváme k hlavnímu tématu - kterým bych se měl dnes zabírat.

Normy:

Normy dělíme na mezinárodní normy světové (ISO) nebo evropské (EN), které platí přes hranice jednotlivých států. Dále máme národní normy, jako např. ČSN, DIN, ASA, GOST s celostátní platností, kde tyto normy shrnují široký okruh problematik. Normy se postupně aktualizují a uvádějí do souladu (harmonizují) s normami mezinárodními (příklad označení normy harmonizované s ISO a EN : ČSN EN ISO XXXX;2017). Posledním typem jsou takzvané normy podnikové (PN), které vydávají jednotliví výrobci nebo skupiny pro vlastní potřebu.

V anodické oxidaci se můžeme setkat s normou Qualanod. Tato norma sdružuje eloxovny, výrobce chemických technologií a v neposlední řadě koncové spotřebitele. Posláním Qualanodu je zajistit požadovanou kvalitu anodicky oxidovaných povlaků pro koncové uživatele. Značka Qualanod působí na mezinárodní úrovni již více než 40 let. Na českém trhu k dnešnímu dni nemáme zatím ani jednu certifikovanou Eloxovnu dle Qualanodu, za to na slovenském trhu najdeme hned dvě (Sapa profily a.s. s licencí od roku 1996, Cortizo Slovakia a.s. s licencí od roku 2009).

Další velmi častou variantou norem, které můžeme v běžném provozu potkat, jsou normy podnikové. Tyto normy vydávají firmy, které potřebují zajistit kvalitu v celém dodavatelském řetězci (pocházejí od předních výrobců drobné elektroniky až po velké automobilové koncerny). V přehledu zmíním jen velmi malé množství z těchto norem. Důležité je uvědomit si vzájemné provázání těchto norem – většina se odkazuje na normy mezinárodní, ale i národní. Pokud chceme spolupracovat s některými klienty, jenž jsou vázáni těmito normami, nezbude nám než se přizpůsobit.

Kontrola vzhledových vlastností anodické oxidace:

1. Vzhled

Vzhled a povolené množství defektů je vždy na dohodě mezi zákazníkem a zhotovitelem! Například v Qualanodu se rozlišují vzdálenosti pro posuzování podle určeného použití dílu: 5 m u exteriérových architektonických aplikací, 3 m u interiérových architektonických aplikací a 0,5 m u dekorativních aplikací.

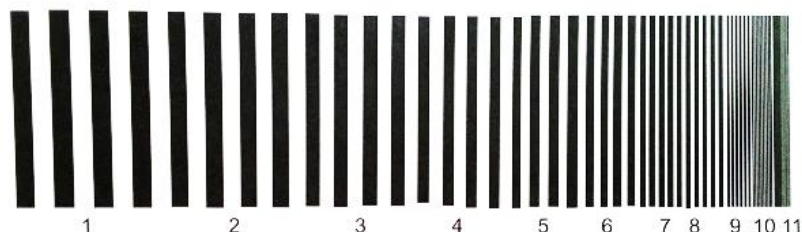
Případné řešení pro kontrolu vzhledu umožňuje norma ČSN EN ISO 7599;2011. Tato norma určuje za jakých podmínek se má/nemá daný díl posuzovat, ale požadovaný výsledek je vždy na dohodě zákazník – zhotovitel.

2. Lesk

U vzhledových vlastností se setkáváme hodně s pojmem lesk. Na posouzení lesku se používají takzvané leskoměry. Tyto přístroje se dodávají ve třech základních variantách a to s úhly měření 20-60-85° (použití je podle typu hodnoceného povrchu). Stupeň lesku lze definovat jako poměr mezi intenzitou dopadajícího a odraženého světelného záření určitého spektra od sledovaného povrchu.

3. Odraz

Dalším posuzovaným kritériem hlavně u leštěných dílů (ať chemicky, nebo mechanicky) jsou odrazové vlastnosti povrchu. Používané metody hodnocení: ČSN EN ISO 6719:2011 - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím přístrojů s integrační koulí. ČSN EN ISO 7759:2011 - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím goniofotometru nebo jednoduchého goniofotometru. A nejčastěji používaná metoda dle ČSN EN ISO 10215:2011 - Vizuální stanovení ostroty zobrazení anodickými oxidovými povlaky - Grafická mřížková metoda. U této metody hodnotíme: Ostrotu zobrazení, zkreslení obrazu, případný závoj. K hodnocení se používá standard podobný nám známému čárovému kódu (obrázek 04).



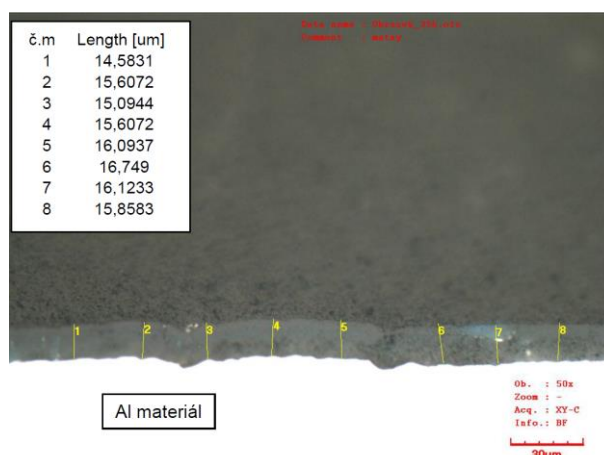
Obr. 04

Kontrola funkčních vlastností anodické oxidace:

1. Vrstva vytvořené oxidické vrstvy.

Máme základní rozdělení na dvě skupiny hodnocení:

A) Destruktivní metody (s poškozením dílů). Dle ČSN EN ISO 2106;2011 - Stanovení plošné hmotnosti anodických oxidových povlaků. Gravimetrická metoda. Při této metodě se námi vytvořený oxidický povlak na zváženém zkušebním tělese o známe ploše povrchu rozpustí (bez významného narušení základního materiálu) a výpočtem se dopočítá vrstva. V případě sporů se používá rozhodčí metoda ČSN EN ISO 1463;2004 - Kovové a oxidické povlaky - Měření tloušťky povlaku – Mikroskopická metoda (obrázek 05).



Obr. 05

B) Druhou variantou měření vrstvy jsou metody nedestruktivní: Ne příliš často využívaná je metoda dle ČSN EN ISO 2128;2011 - Stanovení tloušťky anodických oxidových povlaků - Nedestruktivní měření mikroskopem s děleným svazkem paprsků. Měření je prováděno speciálním mikroskopem s děleným svazkem paprsků, který je směřován šikmo - obvykle pod úhlem dopadu 45°, na anodicky oxidovaný povrch. U této metody se měří vzdálenost mezi zobrazenými ryskami v okuláru s následným přepočtem. Častěji používaná metoda měření dle ČSN EN ISO 2360;2004 – Nevodivé povlaky na nemagnetických vodivých podkladech - Měření tloušťky povlaku - Metoda vířivých proudů využívající změny amplitudy. U této metody je potřeba klást velký důraz na přístroj a jeho správné použití (hlavně kalibraci). Časté nežádoucí vlivy, které je potřeba zohlednit při měření metodou vířivých proudů. Většinou vyšší hodnoty budou mít u dílů: se zakřivením konvexní (trubka z venku), zakřivení konkávní (prohlubeň), měření u/na hraně, měření na malé ploše a u více drsných základních materiálů. Naopak nižší hodnoty naměřím při: měření v koutě dílu, měření ve vývrtu a také při měření na příliš tenkém podkladovém materiálu. Všem těmto nežádoucím jevům se lze vyhnout správnou kalibrací přístroje.

2. Kvalita utěsnění námi vytvořeného povlaku

Stejně jako u metod pro měření síly vrstvy máme také na výběr z řady norem jak pro destruktivní kontrolu: ČSN EN ISO 3210:2011 - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením úbytku hmotnosti. ČSN EN ISO 2143:2011 - Odhad ztráty absorpční schopnosti anodických oxidových povlaků po utěsnění - Kapková zkouška vybarvování po předchozí úpravě kyselinou. ČSN EN ISO 2085:2011 - Kontrola souvislosti tenkých anodicky oxidovaných povlaků - zkouška síranem měďnatým. ČSN EN ISO 2376:2011 - Stanovení elektrického průrazného napětí.

Tak i metodu nedestruktivní podle ISO 2931:2010 - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením admitance. Tato zkouška se provádí 1-4 hodiny po utěsnění a je velmi vhodná pro běžné výrobní kontroly. Pozor! Na možnost ovlivnění výsledku přítomností utěšňovacích přísad a nečistot, jako jsou křemičitany a fosforečnany. Kvalita utěsnění se proto ověřuje ještě dle výše zmíněné ČSN EN ISO 3210.

3. Mechanické vlastnosti

Mezi to co nás u povlaků zajímá; se řadí elasticita (zda povlak nepopraská při mechanickém namáhání dílů), odolnost proti poškrábání, tvrdost povlaku a také jednotlivých vrstev. Dle ČSN EN ISO 3211:2011 – Stanovení odolnosti anodických oxidových povlaků proti praskání při deformaci. ČSN EN ISO 4516:2003 – Kovové a jiné anorganické povlaky – Zkoušky mikrotvrdosti podle Vickerse a podle Knoopu. ČSN EN ISO 8251:2011 – Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odolnosti anodických oxidových povlaků proti oděru. Qualanod - BS 6161-18: 1991, Část 18: Stanovení odolnosti povrchu proti oděru.

4. Odolnost vrstvy vůči chemikáliím (alkalické, kyselé a také střídání těchto prostředí)

Pokud má být díl vystaven agresivnímu prostředí s obsahem chemických látek, je třeba aby tato odolnost byla zařazena i do pravidelné kontroly kvality. U automobilového průmyslu se testují běžně odolnosti vůči alkalickému prostředí – jedná se o simulaci alkalických prostředí v auto-myčkách. Například normy pro testování této odolnosti: v našich zemích asi nejběžněji používané normy od VW: TL 182 – Odolnost kyselinám (pH 1,0) a následně alkáliím (pH 13,5), či TL 212 – Odolnost alkáliím (pH 12,5).

5. Teplotní odolnost

Pokud má být díl vystaven i tepelnému namáhání je potřeba to zohlednit v plánu testů jednotlivých komponent – může být součástí i předchozích testů od VW, jako byly normy pro test odolnosti vůči chemikáliím (které mohou být ohřáty na vyšší teploty a nebo následovány sušením za zvýšených teplot). Dalším takovým faktorem, při kterém se můžeme setkat se zvýšenou teplotou, je vystavení dílu povětrnostním vlivům a hlavně slunečnímu záření. Příkladem norem z automobilů jsou dvě normy od VW: TL 182 – Teplotní odolnost (160 °C po dobu 24 hodin) a TL 212 – Teplotní odolnost (100 °C po dobu 1 hodiny)

Kontrola odolnosti vrstev povětrnostním vlivům

1. Korozní testy

Pro testování korozní odolnosti bych zmínil asi nejznámější a také nejběžněji používaný test dle ČSN EN ISO 9227:2012 - Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou. Tato norma se dále dělí na tři základní podskupiny NSS (neutrální solná mlha), AASS (okyselená solná mlha), CAS (okyselená solná mlha s přídavkem chloridu měďnatého). Dále hodně používané kondenzační testy dle ČSN EN ISO 6270-1, 6270-2. Případné kombinace těchto testů (běžné u automobilů). Vyhodnocování těchto testů se provádí podle norem pro anodickou oxidaci: ČSN EN ISO 8993:2011 - Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze – Grafická metoda. ČSN EN ISO 8994:2011 - Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze – Mřížková metoda.

2. Odolnost UV záření

Nejčastěji se můžeme setkat s ČSN EN ISO 6581:2011 - Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení stálosti barevných anodických oxidových povlaků při působení UV záření a tepla. Dále se hodně používá mezinárodní standard ISO 2135: 2010 - Urychlený test světlostálosti barevných vrstev AO, za použití umělého světla.

Závěrem

Na závěr Vám představím tabulku pro jednodušší orientaci v normách pro základní kontrolu kvality dle Qualanod – zahrnuje změny v normách a uvádí poslední varianty výše zmíněných norem:

Původní norma	Nová norma	Zaměření
EN 12373-1: 2001	ČSN EN ISO 7599:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Všeobecné specifikace pro anodické oxidové povlaky na hliníku
EN 12373-2: 1998	ČSN EN ISO 2106:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení plošné hmotnosti (povrchové hustoty) anodických oxidových povlaků - Gravimetrická metoda
EN 12373-3: 1998	ČSN EN ISO 2128:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení tloušťky anodických oxidových povlaků - Nedestruktivní měření mikroskopem s děleným svazkem paprsků
EN 12373-4: 1998	ČSN EN ISO 2143:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Odhad ztráty absorpční schopnosti anodických oxidových povlaků po utěsnění - Kapková zkouška vybarvování po předchozí úpravě kyselinou
EN 12373-5: 1998	ČSN EN ISO 2931:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením admitance
EN 12373-6: 1998	ČSN EN ISO 3210:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení odolnosti anodických oxidových povlaků proti praskání při deformaci
EN 12373-7: 2002	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
EN 12373-8: 1998	ČSN EN ISO 6581:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení stálosti barevných anodických oxidových povlaků při působení ultrafialového záření a tepla
EN 12373-9: 1998	ČSN EN ISO 8251:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odolnosti anodických oxidových povlaků proti oděru
EN 12373-10: 2002	ČSN EN ISO 8251:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odolnosti anodických oxidových povlaků proti oděru
EN 12373-11: 2000	ČSN EN ISO 7668:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření zrcadlové odrazivosti a zrcadlového lesku anodických oxidových povlaků při úhlech 20°, 45°, 60° nebo 85
EN 12373-12: 2000	ČSN EN ISO 6719:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím přístrojů s integrační koulí
EN 12373-13: 2000	ČSN EN ISO 7759:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím goniometru nebo jednoduchého goniometru
EN 12373-14: 2000	ČSN EN ISO 10215:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Vizualní stanovení ostrosti zobrazení anodickými oxidovými povlaky - Grafická mřížková metoda
EN 12373-15: 2000	ČSN EN ISO 3211:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení odolnosti anodických oxidových povlaků proti praskání při deformaci
EN 12373-16: 2001	ČSN EN ISO 2085:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Kontrola souvislosti tenkých anodických oxidových povlaků - Zkouška síranem měďnatým

Tabulka 1

Původní norma	Nová norma	Zaměření
EN 12373-17: 2001	ČSN EN ISO 2376:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení elektrického průrazného napětí
EN 12373-18: 2001	ČSN EN ISO 8993:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze - Grafická metoda
EN 12373-19: 2001	ČSN EN ISO 8994:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze - Mřížková metoda
ČSN EN ISO 9227:2007	ČSN EN ISO 9227:2012	Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou
ČSN EN ISO 1463:1993	ČSN EN ISO 1463:2004	Kovové a oxidové povlaky - Měření tloušťky povlaku - Mikroskopická metoda
ČSN EN ISO 2360:1996	ČSN EN ISO 2360:2004	Nevodivé povlaky na nemagnetických elektricky vodivých podkladech - Měření tloušťky povlaku - Metoda vířivých proudů využívající změny amplitudy
ISO 2135: 1985	ISO 2135: 2010	Anodizing of aluminium and its alloys -- Accelerated test of light fastness of coloured anodic oxidation coatings using artificial light
ISO 7583: 1986	ČSN ISO 7583: 1994	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin. Slovník
DC 91/50611	BS 6161-18: 1991	Methods of test for anodic oxidation coatings on aluminium and its alloys. Determination of surface abrasion resistance
NF A91-451:1988	NF A91-451:1999	Traitements de surface - Aluminium et alliages d'aluminium anodisés - Qualification des produits de nettoyage.
TL 212; 2013-02	TL 212; 2015	VW
TL 182; 2007-02	TL 182;	VW
Qualanod; 2004-09	Qualanod; 2010-07	QUALANOD specifikace

Tabulka 2

