VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# TECHNOLOGIE GALVANICKÉ ANODIZACE NEŽELEZNÝCH KOVŮ A SLITIN

TECHNOLOGY OF GALVANIC ANODIZATION OF NON-FERROUS MATERIALS AND ITS ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. MICHAELA REMEŠOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. LADISLAV ČELKO, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství
Akademický rok: 2014/2015

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Michaela Remešová

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

**Technologie galvanické anodizace neželezných kovů a slitin**

v anglickém jazyce:

**Technology of Galvanic Anodization of Non-ferrous Materials and Its Alloys**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vypracování literární rešerše o galvanické (anodické) oxidaci neželezných materiálů na bázi hliníku, hořčíku, zinku, či jejich slitin. Součástí práce by měl být rovněž návrh a experimentální ověření metodiky tvrdé anodické oxidace a také podmínek přípravy v současnosti aktuálních kompozitních galvanických vrstev alespoň na jednom z materiálů, vypracovaným v rešeršní části diplomové práce.

Cíle diplomové práce:

Hlavním cílem práce je seznámení studenta s tvorbou vysokoškolských kvalifikačních prací na odpovídající odborné a technické úrovni, samostatné zpracování literární rešerše, s cílem zohlednit současný stav znalostí potřebných k návrhu experimentální části práce. Dále pak vypracování vlastní experimentální části sestávající z (i) návrhu experimentu, (ii) jeho realizace, (iii) metodického hodnocení, (iv) řádné diskuse výsledků a (v) postulování závěrů z výsledků provedených experimentálních prací.

Seznam odborné literatury:

1. KAWAI, S.: Anodizing and Coloring of Aluminum Alloys, MFIS, UK 2002
2. PLANTZ, D.L.: Artists Anodizing Aluminum: The Sulfuric Acid Process
3. COTELL, C.M., SPRAGUE, J.A., SMIDT, F.A.: ASM Hanbook – Vol. 5 Surface Engineering, ASM International, Ohio 1994

Vedoucí diplomové práce: Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 3.2.2015

L.S.

| | |
|---|---|
| prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.<br>Ředitel ústavu | prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.<br>Děkan fakulty |

## Abstrakt

Diplomová práce se zaměřuje na teoretický popis technologie anodické oxidace hliníku, hořčíku, zinku a jejich slitin. V práci jsou podrobně popsány metody tvorby oxidické vrstvy a chemické procesy, ke kterým během anodizace dochází. Experimentální část práce se zabývá tvorbou oxidických vrstev na hliníku, hořčíku a zinku o vysoké čistotě za různých podmínek. U všech tří materiálů byly vytvořeny oxidické vrstvy různých tlouštěk. Hliník byl anodizován v lázni 10% $H_2SO_4$, hořčík v lázni 1 mol/dm$^3$ NaOH a zinek 0,5 mol/dm$^3$ NaOH. Procesy probíhaly za laboratorní teploty. Na hliníku byla vytvořena souvislá oxidická vrstva. Dále bylo ověřeno pravidlo „312“, které lze orientačně použít pro výpočet tloušťky vzniklé oxidické vrstvy na hliníku. V případě hořčíku použitím nižšího proudu 0,08 a 0,2 A vznikají tmavě zabarvené vrstvy než při volbě vyššího proudu 0,5 A. S rostoucím napětím dochází u hořčíku ke vzniku členitější struktury oxidické vrstvy. Dále bylo u hořčíku pozorováno, že výsledná vrstva se skládá ze dvou subvrstev. U zinku lze vytvořit černě zabarvenou vrstvu při použití napětí 20 V a proudu 0,4–0,5 A. Ve vrstvě byly pozorovány opět dvě subvrstvy. Za nižšího proudu a napětí (0,05 A, 0,17 V) nedochází u zinku ke tvorbě vrstvy, ale dochází ke krystalografickému leptání.



## Klíčová slova

Povrchové úpravy, neželezné kovy, anodizace, hliník, hořčík, zinek.



## Abstract

The thesis is focused on the theoretical description of the technology of anodizing of aluminium, magnesium, zinc and their alloys. In this work, methods for formation of oxide layers and the used chemical processes are described in detail. The experimental part of this work deals with formation of oxide layers on aluminium, magnesium and zinc of high purity under different conditions. Oxide layers of different thicknesses were created on all three experimental materials. Aluminium was anodized in a bath of 10% $H_2SO_4$, magnesium in the bath of 1 mol/dm$^3$ NaOH, and zinc in the bath of 0.5 mol/dm$^3$ NaOH. Processes were carried out at laboratory temperature. On the aluminium, continuous oxide layer was formed. Furthermore rule "312" was verified, that can indicatively be used for calculating the thickness of the resulting oxide layer on the aluminium. When using lower current of 0.08 and 0.2 A for magnesium anodizing, dark colored layer was created comparing to higher current of 0.5 A. More rough appearance of the oxide layer was produced with increasing voltage. Further, it was observed for magnesium that the resulting layer comprises of two sublayers. For zinc, black colored layer was created when the voltage 20 V and current from 0.4 to 0.5 A were used. In the layer, two sublayers were also observed. For lower voltage and current (0.05 A, 0.17 V), formation of the oxide layer on the zinc does not occur, but the crystallographic etching was observed.



## Key words

Surface treatments, non-ferrous metals, anodization, aluminium, magnesium, zinc.

## Bibliografická citace

REMEŠOVÁ, M. *Technologie galvanické anodizace neželezných kovů a slitin.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Technologie galvanické anodizace neželezných kovů a slitin“ vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny a řádně citovány v seznamu použité literatury této práce.

Podpis

V Brně dne 29. 5. 2015 ……

Michaela Remešová

## Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu Ing. Ladislavu Čelkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a ochotu při vypracování této práce. Také velké dík patří Ing. Ivaně Ročňákové a Ing. Lence Klakurkové, Ph.D. za jejich trpělivost a ochotu během tvorby praktické části mé diplomové práce.
Dále bych také chtěla poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu a trpělivost, kterou mi poskytli nejen během psaní této diplomové práce, ale po celou dobu mého studia a které si nesmírně vážím.
Na závěr bych ráda poděkovala svým spolužákům za jejich psychickou podporu během studia a zpříjemnění vysokoškolského života.

# Obsah


**1. Úvod** **3**

**2. Cíle práce** **5**

**3. Anodická oxidace Al, Mg, Zn a jejich slitin** **6**

**3.1 Nejčastěji využívané metody anodické oxidace v technické praxi** **8**

3.1.1 Anodická oxidace hliníku a jeho slitin 8
3.1.1.1 Metoda kyseliny chromové – TYP I 8
3.1.1.2 Metody kyseliny sírové – TYP II 9
3.1.1.3 Tvrdá anodická oxidace – TYP III 10
3.1.2 Anodické oxidace hořčíku a jeho slitin 11
3.1.2.1 Proces Dow 9 11
3.1.2.2 Proces Dow 17 12
3.1.2.3 Proces HAE 12
3.1.3 Anodické oxidace zinku a jeho slitin 13

**3.2 Základní princip anodické oxidace** **14**

3.2.1 Základní chemický proces anodizace hliníku pro GS metodu 15
3.2.2 Základní chemické reakce pro anodickou oxidaci hořčíku 17
3.2.3 Základní chemické reakce při anodické oxidaci zinku 20

**3.3 Teorie tvorby anodizované oxidické vrstvy** **22**

3.3.1 Struktura porézní oxidické vrstvy po anodizaci 23
3.3.2 Obecné vlastnosti a parametry vrstvy 25

**3.4 Vliv chemického složení základního materiálu** **29**

**3.5 Technologický postup procesu anodické oxidace** **31**

3.5.1 Předúpravy 31
3.5.2 Anodická oxidace 34
3.5.3 Dokončovací úpravy 36
3.5.3.1 Barvení 36
3.5.3.2 Utěsnění (sealing) 38

**3.6 Vady ve vrstvě vytvářené anodickou oxidací** **40**

3.6.1 Nevhodná volba základního materiálu 40
3.6.2 Technologické vady 40

**3.7 Moderní trendy v anodické oxidaci** **42**

**4. Metody hodnocení anodizovaných vrstev** **45**

**4.1 Měření tloušťky anodicky vytvořené vrstvy** **45**

**4.2 Profilová analýza** **46**

**4.3 Zkouška tvrdosti dle Vickerse a Knoopa** **47**

**5. Metodická část experimentální práce** **49**

**5.1 Výchozí materiál** **49**

**5.2 Příprava výchozího materiálu** **49**

**5.3 Experimentální zařízení pro anodickou oxidaci** **49**

**5.4 Předúprava materiálu pro anodickou oxidaci** **50**

**5.5 Proces anodické oxidace** **51**

**5.6 Experimentální technika využitá pro přípravu metalografických vzorků a hodnocení vytvořených vrstev** **52**

**5.7 Výsledky a diskuze experimentální práce** **52**

5.7.1 Mikrostruktura výchozího stavu základního materiálu 52

5.7.2 Anodická oxidace hliníku 54

**5.8 Anodická oxidace hořčíku** **56**

**5.9 Anodická oxidace zinku** **61**

**6. Závěr** **63**

**7. Použitá literatura** **64**

**Seznam použitých zkratek a symbolů** **71**

# 1. Úvod

Neželezné kovy a jejich slitiny nalézají stále širší uplatnění v automobilovém, leteckém, kosmickém a spotřebním průmyslu, z důvodu své nízké specifické hmotnosti. Nahrazování těžších materiálů lehčími souvisí také se snižováním emisí $CO_2$. Do roku 2020 by měly například nově vyrobené osobní automobily splňovat limit do 95 g $CO_2$/km ze stávajících 140 g $CO_2$/km. Jednou z možností jak dosáhnout tohoto požadavku je snižování hmotnosti komponent automobilu, s čímž přímo souvisí i snižování spotřeby pohonných hmot. Neželezné kovy a jejich slitiny nacházejí své uplatnění i ve specifických aplikacích jako je např. medicína. Díky biokompatibilitě a bioaktivitě některých neželezných slitin (Ti, Mg) se používají pro výrobu implantátů, drátů, šroubů apod. Nevýhodou těchto materiálů jsou jejich ne příliš vhodné povrchové vlastnosti, které představují překážku pro jejich širší uplatnění. Například slitiny hořčíku mají velmi špatnou odolnost proti korozi ve většině prostředí, a proto ochrana jejich povrchu proti korozi je nezbytná v mnoha aplikacích. Lehké neželezné kovy a jejich slitiny se vyznačují špatnými tribologickými vlastnostmi, které se projevují nízkou odolností proti otěru a nízkou pevností. Jelikož v posledních letech stoupá poptávka po neželezných kovech a jejich slitinách a to pro součásti pracujících i za extrémních podmínek (vliv UV záření, nízká/vysoká teplota, korozní prostředí), roste požadavek i na zlepšení vlastností jejich povrchu. Jednou z možností, jak na to reagovat, je zlepšit vlastnosti těchto slitin (tj. korozivzdornost, otěruvzdornost apod.) a zároveň zvýšit životnost součástí, jsou metody povrchových úprav [1–3].

Mezi povrchové úpravy neželezných kovů a jejich slitin řadíme např. chromátování, anodickou oxidaci, galvanické pokovování apod. Tyto procesy mohou být použity samostatně nebo v kombinaci s organickými povlaky. V dnešní době se používají také v kombinaci s PVD, CVD a plasmou [1].

Anodická oxidace neboli eloxování je proces povrchové úpravy čistých kovů a jejich slitin nejčastěji na bázi hliníku (Al), titanu (Ti), hořčíku (Mg) a méně často pak zinku (Zn), niobu (Nb) apod. využívající jejich přirozené náklonnosti k oxidaci. Na povrchu součásti tak vytváříme nevodivou ochrannou vrstvu, která má lepší mechanické a chemické vlastnosti než základní materiál. Anodickou oxidací hliníku a jeho slitin vzniká kompaktní vrstva oxidu hlinitého ($Al_2O_3$), u ostatních zmiňovaných neželezných kovů se vrstva skládá nejen ze směsi oxidů, ale také z fosforečnanů, hydroxidů, chromanů aj. v závislosti na chemickém složení elektrolytu a nejedná se tedy o vrstvu komplexního oxidu jako u hliníku a jeho slitin [1, 4].

Anodická oxidace hliníku a jeho slitin se provádí v lázni na bázi kyseliny chromové tzv. TYP I, který nalezl uplatnění v letectví. Nejznámější metoda na bázi kyseliny sírové TYP II neboli dekorativní anodická oxidace nalezla uplatnění např. v architektuře a TYP III, tzv. tvrdá anodická oxidace se používá ve strojírenství a automobilovém průmyslu. Pro anodickou oxidaci hořčíku a jeho slitiny jsou v průmyslu rozšířeny tři základní metody Dow 9, Dow 17 a HAE. Nejméně rozšířeným typem v průmyslu je anodická oxidace zinku, která se provádí v lázních např. na bázi chromanů, hydroxidu sodného aj. S rostoucími požadavky na vlastnosti vrstev (tvrdost, korozní odolnost) se rozvijí také technologie mikrooblouková oxidace Al, Mg [1, 5, 4].

Anodicky vytvářené vrstvy našly své uplatnění v automobilovém, leteckém, strojírenském a námořním průmyslu, ale v poslední době se používají i v oblastech medicíny, elektrotechniky a nanotechnologií.

Ve 2. polovině 20. století byla anodizace hliníku velmi populární, postupně však byla nahrazena levnější povrchovou úpravou práškovými plasty. Nicméně v dnešní době se opět anodická oxidace dostává do popředí z důvodu nižšího dopadu na životní prostředí ve srovnání s některými typy plastů a na jejich bázi připravovanými povrchovými úpravami.

Anodická oxidace mění mikroskopickou strukturu povrchu základního materiálu. Nevýhodou této povrchové úpravy je, že během cyklického namáhání a působením vyšších/nižších teplot dochází k tvorbě mikrotrhlin a odlupování vrstvy, což způsobuje komplikace např. u satelitů, pracujících ve vesmíru [3].

Povrchové úpravy jsou v současné době již na velmi vysoké úrovni jak z hlediska vylučování, tak i z hlediska požadovaných vlastností. Tradiční typy povrchových úprav byly v průběhu několika let natolik zdokonaleny, že nyní se provádí pouze jejich drobné vylepšení. V poslední době dochází hlavně k úpravě technologií z hlediska zdravotní, hygienické a ekologické přijatelnosti.

První část předložené práce se zabývá teoretickým popisem anodické oxidace neželezných kovů. V práci jsou popsány základní metody anodické oxidace hliníku, hořčíku a zinku, dále je popsán základní princip procesu vzniku oxidické vrstvy, technologický proces anodické oxidace, aj. První část je zakončena kapitolou s názvem „Metody hodnocení anodizovaných vrstev“. Druhá část práce se zaměřuje na experimentální anodickou oxidaci velmi čistých materiálu, tj. hliníku, hořčíku a zinku za použití jednoduchých kyselin a hydroxidů.

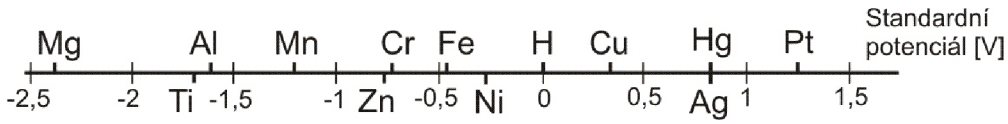
# 2. Cíle práce

Cílem práce je zpracování literární rešerše na téma – „Technologie galvanické anodizace neželezných kovů a slitin“. Práce se zaměřuje na anodickou oxidaci hliníku, hořčíku, zinku a jejich slitin, základními principy anodické oxidace a technologií anodické oxidace.

Úkolem experimentální části práce je seznámit se s předúpravou substrátu a samotným procesem anodické oxidace k vytvoření ochranné vrstvy na hliníku, hořčíku a zinku. Na základě dosažených výsledků provést diskuzi a na jejich základě vyvodit závěry.

# 3. Anodická oxidace Al, Mg, Zn a jejich slitin

Termodynamická stabilita kovu (tzn. jeho snaha k ionizaci) vyjadřuje tzv. ušlechtilost, která je dána standardním rovnovážným potenciálem. Čím vyšší hodnotu má standardní rovnovážný potenciál daného kovu, tím má kov menší tendenci k ionizaci a je tedy méně oxidovatelný, tzn. je ušlechtilejší. Za ušlechtilé se považují ty kovy, jejichž standardní rovnovážný potenciál má vyšší hodnotu než smluvní nulový potenciál vodíkové elektrody, naopak za neušlechtilé ty, jejichž standardní potenciál má nižší hodnotu. Podle velikosti standardního potenciálu lze kovy seskupit do řady napětí kovů (obr. 1) [6].




*Obr. 1 Standardní rovnovážné potenciály kovů [V] při 25 °C.*

Ne všechny kovy jsou vhodné k anodické oxidaci. Například železo (Fe) jehož standardní rovnovážný potenciál je roven -0,44 V oxiduje v neutrálních nebo alkalických podmínkách na hydratovaný oxid železitý známý jako rez, což je nežádoucí na rozdíl od Al, Mg, Zn u kterých je tvorba oxidické vrstvy pozitivním dějem.

Hliník, hořčík, zinek a jejich slitiny se na vzduchu při interakci s kyslíkem pokrývají tenkou oxidickou vrstvou, která zabraňuje dalšímu přístupu kyslíku z atmosféry. Hliník je elektronegativní kov, jeho standardní rovnovážný potenciál je roven -1,67 V. Ve vodě, většině neutrálních a slabě kyselých roztocích a také v atmosféře má hliník vynikající korozní odolnost díky schopnosti tvořit pasivační vrstvu. Povrch hliníku je v pasivním stavu pokryt tenkou rovnoměrnou ochrannou vrstvou skládající se z oxidu hlinitého ($Al_2O_3$) příp. i hydroxidu hlinitého $Al(OH)_3$. Tloušťka této vrstvy se pohybuje okolo 5–100 nm v závislosti na agresivitě prostředí. Hořčík má standardní rovnovážný potenciál -2,37 V a stejně jako hliník se řadí mezi elektronegativní kovy. Povrch hořčíku se na vzduchu rychle pokrývá tenkou vrstvou oxidu hořečnatého MgO a/nebo hydroxidu hořečnatého $Mg(OH)_2$, o tloušťce 2,2–150 nm, v závislosti na charakteru prostředí [7, 8]. U hliníku, u kterého je tvorba vrstvy $Al_2O_3$ pozitivním dějem a chrání základní materiál před korozním napadením, u hořčíku tomu tak není z důvodu nesouměrnosti vzniklé povrchové vrstvy. Na povrchu hořčíku se vytváří ve skutečnosti trojitá pasivační vrstva (i) spodní (hydratovaná vrstva), (ii) tenká, ale hustá prostřední vrstva a (iii) silně porézní povrchová vrstva. Z důvodu hexagonální mřížky hořčíku, která se neshoduje s geometrickým uspořádáním hydroxidu hořečnatého, vzniká v povrchové vrstvě pnutí, kvůli kterému pasivační vrstva praská. Z Pillingova-Bedworthova poměru ($R_{PB}$), který je definován jako poměr objemu vzniklého oxidu, k objemu spotřebovaného kovu vyplývá, že pokud je výsledný poměr menší než 1, má vzniklá vrstva špatné ochranné vlastnosti, pórovitou strukturu a rychlost koroze je velká. V případě Mg se hodnota $R_{PB}$ rovná 0,81, což znamená, že vzniklá vrstva neposkytuje dostatečný ochranný účinek na rozdíl od hliníku a zinku, kde poměr $R_{PB}$ má hodnotu mezi 1–2 a vzniká tak ochranná pasivační vrstva [8, 9, 10].

Nejmenší standardní rovnovážný potenciál z výše uvedených kovů má zinek (-0,76 V), vykazuje nízkou náklonnost k pasivaci, kromě pasivace v roztocích chromanových iontů. Více jak 40 % celosvětové výroby zinku je využíváno pro ochranu železných povrchů v podobě zinkového povlaku, který může být anodizován a zvýšit tak životnost součásti. Na vzduchu je zinek stálý a pokrývá se rychle tenkou vrstvičkou oxidu zinečnatého ZnO, popř. i síranu zinečnatého $ZnSO_4$, uhličitanu zinečnatého $ZnCO_3$ aj.

v závislosti na chemickém složení atmosféry a délce expozice, která jej účinně chrání proti korozi i vlhkosti [7, 11].

Před samotným procesem anodické oxidace se přirozená oxidická vrstva odstraní a nahradí se novou uměle vytvořenou, kvalitnější a silnější oxidickou vrstvou. Dané vrstvy vytváříme z důvodu zvýšení korozivzdornosti a otěruvzdornosti a možnosti barevného (dekorativního) provedení vrstvy.

V průmyslové praxi rozeznáváme několik procesů anodické oxidace hliníku, hořčíku, zinku a jejich slitin, které jsou předmětem experimentální části této práce, a kterým je věnována podrobněji kapitola 2.1.

## 3.1 Nejčastěji využívané metody anodické oxidace v technické praxi

### 3.1.1 Anodická oxidace hliníku a jeho slitin

Podle vojenské americké specifikace MIL-A-8625F lze definovat podle použité kyseliny tři typy anodické oxidace hliníku. TYP I – metoda na bázi kyseliny chromové, TYP II – metoda na bázi kyseliny sírové a TYP III – tzv. tvrdá anodická oxidace. Příklady značení metod pro anodickou oxidaci jsou uvedeny v tab. 1, jejich základní parametry a použití jsou uvedeny v tab. 2. Jiné metody např. využití kyseliny borité, fosforečné a jiné se používají méně často a uplatňují se např. v elektrotechnice pro výrobu elektrolytických kondenzátorů, v nanotechnologii apod. [12, 5].

*Tab. 1 Značení metod anodické oxidace hliníku.*

| Typ elektrolytu | Označení |
|---|---|
| **Kyselina sírová $H_2SO_4$** | S |
| **Kyselina šťavelová $(COOH)_2$** | X |
| **Kombinace ($H_2SO_4$+$(COOH)_2$)** | SX |

| Typ proudu | Označení |
|---|---|
| **Stejnosměrný** | G |
| **Střídavý** | W |

*Tab. 2 Metody anodické oxidace hliníku.*

| Metoda | Tloušťka vrstvy [μm] | Barva oxidické vrstvy | Oblasti použití |
|---|---|---|---|
| **Standardní metoda GS+GSX** | 5–20 | bezbarvá | stavebnictví, domácí spotřebiče, nábytek |
| **Standardní metoda GS+GSX – organicky barveno** | 5–25 | barevná | stavebnictví, domácí spotřebiče, nábytek, bytová architektura |
| **Standardní metoda GS+GSX – elektrolyticky barveno** | 5–25 | světle bronzová až černá | stavebnictví, domácí spotřebiče, nábytek, bytová architektura |
| **Tvrdá anodizace** | 25–250 | bezbarvá až šedá | strojírenství, automobilový a letecký průmysl |

#### 3.1.1.1 Metoda kyseliny chromové – TYP I

Metoda na bázi kyseliny chromové (CAA) byla poprvé použita v roce 1923 k ochraně duralových dílů hydroplánů před atmosférickou korozí [13]. Tento typ procesu se i nadále nejčastěji používá v leteckém průmyslu. Vytvořená oxidická vrstva je sice tenká (v průměru 2 až 5 μm), relativně měkká a méně porézní [14], ale vykazuje vynikající antikorozní vlastnosti a přilnavost před následným lakováním [5]. Vrstva se obvykle už neutěsňuje, ale pokud se použije utěsnění v dichromanu draselném, vzniká vrstva nazelenalé barvy. V lázni se mohou anodizovat nýtované, svařované i porézní součásti, neboť zbytky lázně nezpůsobují korozi a nedochází k nežádoucímu ovlivnění únavových vlastností na rozdíl od jiných metod anodické oxidace např. v kyselině sírové, kyselině fosforečné aj. [15]. Norma ČSN EN 2101 stanovuje potřebné parametry pro anodickou

oxidaci v kyselině chromové. Nejčastěji používanou metodou kyseliny chromové je metoda „Bengough-Stuart“, jejíž parametry jsou uvedeny v tab. 3 [16].

V technické praxi se nejčastěji používá lázeň kyseliny chromové o koncentraci 3 až 10 %, jako katoda se používá nerezová ocel a poměr katody a anody je 1 : 5. Lázeň s 3% kyselinou chromovou se provozuje za teplot 40 $^{o}$C, zatímco 10% lázeň pracuje za teplot 54 $^{o}$C. Průměrná proudová hustota je 0,3 A/dm$^2$. Pracovní lázeň je velmi citlivá na znečištění a měla by být provozována s maximálním obsahem chloridů 0,02 % a obsah síranů by měl být menší než 0,05 % [17]. Z důvodu karcinogenních vlastností šestimocného chromu se nyní upouští od používání kyseliny chromové, která je dnes nahrazována boritou kyselinou sírovou tzv. metoda BSAA, tab. 3. Metodou BSAA se dosahuje stejné nebo i vyšší přilnavosti následně zhotovovaného nátěru než metodou CAA, je energeticky méně náročná, ale vyžaduje utěsnění [15, 18].

*Tab. 3 Parametry nejpoužívanější anodizace hliníku – TYP I.*

| Název lázně | Elektrolyt | Teplota [$^{o}$C] | Napětí [V] | Proudová hustota [A/dm$^2$] | Doba expozice [min] | Tloušťka vrstvy [μm] | Vlastní barva vrstvy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bengough -Stuart** | 30 g/l $CrO_3$<br>970 g/l $H_2O$ | 40 | 0–50 | 0,3 | 60 | 5 | žádná až tmavě hnědá |
| **BSAA** | 30,5–52 g/l $H_2SO_4$<br>5–11 g/l $H_3BO_3$ | 24,5–29 | 15 | > 0,3 | 18–22 | 3–5 | |

### 3.1.1.2 Metody kyseliny sírové – TYP II

Metoda na bázi kyseliny sírové (SAA) je nejrozšířenějším procesem anodické oxidace hliníku a jeho slitin, který si v roce 1927 nechali patentovat Gower a O'Brien, označuje se také jako standardní metoda (GS). V praxi se využívá z důvodu nízké spotřeby energie, nízkého požadovaného napětí, cenově přijatelné a dostupné chemikálie a vysoké provozní spolehlivosti. Nejčastěji se pracuje s lázní tvořenou roztokem $H_2O$ + 10–25 % $H_2SO_4$ a vytváří se vrstvy o tloušťce 2–25 μm [19, 20, 21, 22].

Daná metoda není vhodná pro nýtované součásti nebo součásti obsahující kapilární otvory, trhlinky, póry apod., protože z těchto malých dutin se špatně odstraňují zbytky lázně, které ovlivňují finální jakost povrchové úpravy [23]. Vrstva vytvářená GS metodou se vyznačuje vysokou odolností proti opotřebení a při vhodné tloušťce vrstvy po utěsnění, kterému je věnována pozornost v podkapitole 2.5.3.2, je také odolná proti nežádoucím atmosférickým vlivům. Metoda GS se nejčastěji používá ve sportovním průmyslu a architektuře [5].

Mezi metody kyseliny sírové řadíme také tzv. dekorativně ochrannou anodickou oxidaci, která nachází uplatnění především pro barevné úpravy povrchu v širokém rozsahu barev (běžně od fialové až po černou). V technické praxi uplatnění nenachází, protože vytvořená vrstva je velmi porézní (cca 25 %) a má podstatně nižší otěruvzdornost v porovnání s jinými typy anodické oxidace [19]. V tab. 4 jsou uvedeny standardní metody kyseliny sírové a jejich parametry anodizace [16].

*Tab. 4 Parametry nejpoužívanější anodizace hliníku – TYP II.*

| Název lázně | Elektrolyt [% $H_2SO_4$] | Teplota [$^oC$] | Napětí [V] | Proudová hustota [A/dm$^2$] | Doba expozice [min] | Tloušťka vrstvy [μm] | Vlastní barva vrstvy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Kyselina sírová** | 10 | 18 | 14–18 | 1–2 | 15–30 | 5–17 | žádná |
| **Oxydal** | 20 | 18 | 12–16 | 1–2 | 30 | 15–20 | žádná |
| **Anodal and anoxal** | 20 | 18 | 12–16 | 1–2 | 50 | 20–25 | žádná |
| **Alumilite** | 15 | 21 | 12–16 | 1,3 | 10–60 | 4–23 | žádná |

V Japonsku byla roku 1950 patentována metoda na bázi kyseliny šťavelové, která byla později rozšířená hlavně v Německu. Nevýhodou této metody jsou vyšší náklady na chemikálie a pracovní podmínky [15]. Přidáním kyseliny šťavelové ($C_2H_2O_4$) do roztoku kyseliny sírové dochází k tvorbě tvrdší a méně porézní oxidické vrstvy v porovnání s dekorativní anodickou oxidací [5] a lze tedy mluvit o předchůdci tvrdé anodizace.

### 3.1.1.3 Tvrdá anodická oxidace – TYP III

V technické praxi nachází uplatnění tzv. tvrdá anodizace (HCA), která na rozdíl od výše zmiňované metody (tzv. dekorativní) upřednostňuje funkční požadavky tj. tvrdost, odolnost proti opotřebení, zvýšenou korozní odolnost a zvýšené elektroizolační vlastnosti. Po chemické stránce probíhá stejně jako anodická oxidace dekorativní, pouze využívá nižších teplot lázně elektrolytu, nejčastěji v rozmezí -5 až +5 $^oC$. Používá lázeň s roztoky kyseliny sírové, šťavelové a sírové s organickými aditivy a nejčastěji stejnosměrného proudu o vyšších hodnotách než v případě dekorativní anodizace. Vznikají tak vrstvy o tloušťce 25–250 μm, poréznosti cca 12 %, které se na závěr již nevybarvují barevnými pigmenty a v závislosti na tloušťce vrstvy během procesu tvrdé anodizace nabývají odstínu ve stupních šedé až po černou. Vrstvy vykazují vysokou tvrdost 350 až 400 HV0,05, v některých případech i 500 až 800 HV0,05. Lze konstatovat, že se vzrůstající tloušťkou tvrdě anodizované vrstvy dochází k poklesu pevnosti v tahu. Porozita je však výrazně nižší v porovnání s výše uvedenými metodami. Z toho vyplývá, že u tvrdě anodizované součásti dochází k zachování nebo mírnému nárůstu meze únavy materiálu. Následným utěsněním ve vroucí deionizované vodě nebo dichromanu draselném dochází k poklesu porozity, ale také ke snížení tvrdosti a tím i meze únavy cyklicky namáhaných součástí. Obvykle se vrstvy neutěsňují z důvodu snížení odolnosti proti opotřebení a částečně i izolačních vlastností. Místo utěsnění se využívá například následná impregnace vosky nebo mazidly [19, 22, 23].

Během procesu tvrdé anodizace dochází ke vzniku vyšší povrchové drsnosti, a proto je u této technologie velmi důležitá předúprava povrchu, aby byl ve výchozím stavu co nejhladší. Drsnost povrchu po tvrdé anodizaci oproti výchozímu stavu u hliníkových slitin se po tváření zvyšuje asi o 0,25 až 0,5 μm a o 1,25 až 2,5 μm u hliníkových slitin slévárenských. Pokud je požadována velmi nízká povrchová drsnost po anodizaci, zařazuje se ještě do procesu po ukončení anodizace honování [24].

Pro tvrdou anodickou oxidaci není vhodné používat hliníkové slitiny s obsahem mědi vyšší než 3 % a křemíku vyššího než 7,5 % [25], protože vytvořená vrstva je pak porézní a vykazuje nižší tvrdost.

Po tvrdé anodizaci získáváme velmi tvrdou, ale zároveň křehkou vrstvu na relativně měkkém základním materiálu, a proto se do anodicky oxidovaných vrstev přidávají přísady rozličných částic např. teflonu, za účelem zlepšení kluzných vlastností anodizovaných vrstev. V tab. 5 jsou uvedeny nejpoužívanější metody tvrdé anodické oxidace [16].

*Tab. 5 Parametry nejpoužívanější anodizace hliníku – TYP III.*

| Název lázně | Elektrolyt | Teplota [°C] | Napětí [V] | Proudová hustota [A/dm$^2$] | Doba expozice [min] | Tloušťka vrstvy [μm] | Vlastní barva vrstvy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Martin Hard Coat (MHC)** | 15 % $H_2SO_4$ | -4–0 | 20–75 | 2,7 | 80 | 50 | světle až tmavě šedá až bronzová |
| **Alumilite 225 a 226** | 12 % $H_2SO_4$<br>1 % $C_2H_2O_4$ | 10 | 10–75 | 2,8 | 20–40 | 25–50 | světle až tmavě šedá až bronzová |

## 3.1.2 Anodické oxidace hořčíku a jeho slitin

Existuje celá řada komerčních metod anodické oxidace hořčíku a jeho slitin. V průmyslu jsou nejrozšířenější následující tři základní procesy anodické oxidace hořčíku a jeho slitin procesy (i) Dow 9, (ii) Dow 17 a (iii) HAE, které budou dále podrobněji popsány.

S vývojem technologie a požadavků na vlastnosti vytvářené vrstvy byly a jsou vyvíjeny stále nové techniky anodické oxidace, mezi něž zahrnujeme např. postupy mikroobloukové anodické oxidace (MAO). Metody MAO jsou známé v průmyslu jako Anomag, Magoxid, Keronit a Tagnite [1]. Samotnému procesu MAO je pak věnována samostatná kapitola 2.7.

### 3.1.2.1 Proces Dow 9

Anodickou oxidací hořčíku, na bázi metody Dow 9 (viz tab. 6 [1]), získáváme tmavě hnědou až černou ochrannou oxidickou vrstvu téměř u všech slitin hořčíku. Vytvářená vrstva tvoří výborný podklad pod nátěrové hmoty a často se tak používá pro optické přístroje, kamery a elektrické komponenty, které vyžadují povrchy nevykazující odrazivost [22].

*Tab. 6 Standardní metoda Dow 9 – stejnosměrný proud (DC) a střídavý proud (AC).*

| Název lázně | Elektrolyt | Teplota [°C] | Napětí [V] | Doba expozice [min] | Vlastní barva vrstvy |
|---|---|---|---|---|---|
| **Dow 9** | 240 g/l NaOH<br>83 ml/l $(HOCH_2CH_2)_2O$<br>2,5 g/l $Na_2C_2O_4$ | 73,9–79,9 | 6–24 (AC)<br>6 (DC) | 15–25 | tmavě hnědá až černá |

### 3.1.2.2 Proces Dow 17

V roce 1940 byl společností Dow Chemical vynalezen univerzální proces označován jako Dow 17, viz tab. 7 [25, 26], který je určen pro všechny typy hořčíkových slitin. Proces anodizace se uskutečňuje při napětích nižších než 110 V, za použití nejčastěji střídavého proudu (AC) nebo méně pak proudu stejnosměrného (DC). Vytvářená vrstva nabývá vzhledu od světle až po tmavě zelenou v závislosti na požadované tloušťce vrstvy. Touto metodou lze vytvářet dva typy ochranných vrstev. Za nízkého napětí vzniká tenká 2,5–7,5 µm světle zelená vrstva, sloužící jako podklad pro nátěrové hmoty či za vyššího napětí silnější 23–38 µm tzv. krycí vrstva tmavě zelené barvy, zaručující zvýšenou odolnost proti korozi a otěru [1, 22, 27]. Z důvodu obsahu karcinogenního šestimocného chromu v lázni se od dané metody upouští a je nahrazována novějšími metodami např. Tagnite. Metoda Tagnite využívá vyššího napětí cca 300 V a samotná lázeň je na bázi hydroxidu draselného, křemičitanu draselného a fluoridu draselného [1, 28].

*Tab. 7 Standardní metoda Dow 17 – střídavý proud.*

| Název lázně | Elektrolyt | Teplota [°C] | Napětí [V] | Proudová hustota [A/dm$^2$] | Doba expozice [min] | Tloušťka vrstvy [µm] | Vlastní barva vrstvy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dow 17** | 240 g/l $(NH_4)HF_2$<br>100 g/l $Na_2Cr_2O_7 . H_2O$<br>90 ml/l (85 %) $H_3PO_4$ | 70–80 | 60–75$^+$<br>90–100 | 0,5–5 | 4–5$^+$<br>25 | 2,5–7,5$^+$<br>23–38 | světle zelená$^+$<br>tmavě zelená |

*Pozn. Utěsnění ve vodném skle (50 g/l), 95–100 °C, 15 min.*
*$^+$ tenká vrstva*

### 3.1.2.3 Proces HAE

Tento proces byl pojmenován po svém vynálezci Harrym A. Evangelidesovi, který byl poprvé publikován v roce 1950 laboratoří Pitman-Dunn Laboratories, Philadelphia, USA [1]. Samotný proces anodizace používá nejčastěji střídavý proud a napětí menší než 125 V, viz tab. 8. Danou metodou vytváříme dva typy vrstev stejně jako u procesu Dow 17. Tenká světle hnědá vrstva o tloušťce 5–10 µm vzniká za nižšího napětí než silnější tmavě hnědá vrstva tloušťky 25–80 µm. Takto vytvořené vrstvy jsou vysoce porézní. Tmavě hnědá vrstva je velmi drsná, relativně tvrdá, ale také velmi křehká. Vrstvy vykazují dobrou odolnost proti otěru a po utěsnění vynikající antikorozní vlastnosti. Ale to může mít negativní vliv na únavovou pevnost základního materiálu, a to zejména v případě, kdy je vrstva velmi tenká [1, 22].

*Tab. 8 Standardní metoda HAE – střídavý proud.*

| Název lázně | Elektrolyt | Teplota [°C] | Napětí [V] | Proudová hustota [A/dm$^2$] | Doba expozice [min] | Tloušťka vrstvy [µm] | Vlastní barva vrstvy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **HAE** | 120 g/l KOH<br>10,4 g/l Al $(OH)_3$<br>34 g/l $K_2F_2$<br>34 g/l $Na_3PO_4$<br>20 g/l $K_2MnO_4$ | < 35 | 65–70$^+$<br>80–90 | 1,2–1,5 | 7–10$^+$<br>60 | 5–10$^+$<br>25–80 | světle hnědá$^+$<br>tmavě hnědá |

*Pozn. $^+$ tenká vrstva*

### 3.1.3 Anodické oxidace zinku a jeho slitin

V roce 1960 byla vyvinuta metoda anodické oxidace zinku pod obchodním názvem Iridize. Vojenská americká specifikace MIL-A-81801 popisující anodickou oxidaci zinku a jeho slitin, popisuje čtyři třídy anodické oxidace zinku a jeho slitin, viz tab. 9. Norma byla zrušena v polovině roku 1990, protože v technické praxi své uplatnění nenalezla, z důvodu vyšších nákladů na vybavení a provoz. Jednotlivé třídy se od sebe navzájem liší nejvíce po chemickém složení anodizačních lázní. Elektrolyt u třídy I se skládá z hydroxidu amonného, kyseliny chromové, kyseliny fosforečné, kyseliny fluorovodíkové popř. fluoridu amonného. Pro třídu II je typická lázeň chroman křemičitan sodný, pro třídu III lázeň vanadičnano-chromano-křemičitan sodný a pro třídu IV pak lázeň obsahující roztok na bázi manganistano-chromano-křemičitanu sodného. Dochází ke vzniku porézní vrstvy, která musí být vždy utěsněna např. v horkém 10% roztoku křemičitanu sodného. Výsledná vrstva se skládá z oxidů, fosfátů, chromátů, fluoridů a je vysoce odolná proti korozi [29, 30].

V posledních několika letech se objevují vědecké články na téma přípravy ZnO nanostruktur pomocí anodické oxidace např. pro bio/chemické senzory, polovodičové součástky, nanodráty aj. [31, 32]. Vzniklá vrstva vykazuje vyšší odolnost proti korozi a opotřebení než samotný čistý zinek, a proto se např. provádí anodická oxidace zinku na pozinkovaném ocelovém plechu pomocí stejnosměrného proudu za nižších napětí (kolem 30 V) než u výše zmíněných tříd [33].

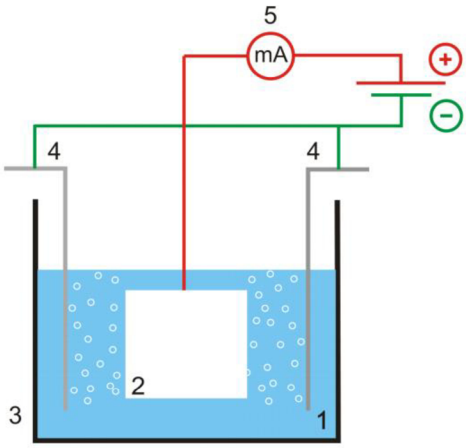
*Tab. 9 Standardní metody anodické oxidace zinku dle specifikace MIL-A-81801.*

| **Třída lázně** | **Teplota [°C]** | **Napětí [V]** | **Proudová hustota [A/dm$^2$]** | | **Doba expozice [min]** | **Tloušťka vrstvy [μm]** | **Vlastní barva vrstvy** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **DC** | **AC** | | | |
| **I-APCF** | 60 | 200 | 13,5–16 | 4,3–5,4 | 7 | 32 | zelená |
| **II-SSC** | 60 | 105 | 13,5–16 | 4,3–5,4 | 9 | 41 | světle zelená |
| **III-SSCV** | 80 | 90 | 13,5–16 | 4,3–5,4 | 10 | 41 | tmavě šedá |
| **IV-SSCMn** | 70 | 105 | 13,5–16 | 4,3–5,4 | 8 | 38 | hnědá |

## 3.2 Základní princip anodické oxidace

Anodická oxidace je proces, při kterém je součást s požadavkem na tento typ povrchové úpravy ponořena do elektrolytu vhodného složení a zapojena jako kladná elektroda (anoda) do obvodu se zdrojem střídavého, stejnosměrného nebo pulsujícího proudu, viz obr. 2 [34]. Jako katoda se pak v daném procesu nejčastěji používá hliník, titan, olovo nebo korozivzdorná ocel [5].

Pokud je mezi anodu a katodu přivedeno elektrické napětí vzniká elektrické pole. Uvnitř elektrolytu dochází k disociaci molekul vody na kyslík ($O_2^{-II}$) a vodík ($H_2^{I}$), záporné ionty kyslíku se přemisťují směrem k anodě a pronikají pod povrch anody a vytvářejí oxid kovu, ze kterého je anodizovaná součást (tzn. anoda) vyrobena. Dále pak kyselina obsažená v elektrolytu naleptává vytvořenou oxidickou vrstvu a vytváří v ní póry. Těmito póry mohou snadněji pronikat další ionty kyslíku, čímž má oxidická vrstva v blízkosti základního materiálu kompaktnější charakter. Jelikož rostoucí oxidická vrstva je elektricky nevodivá, proud se v elektrolytu snižuje, a tím dochází k postupnému snižování rychlosti anodické oxidace [35].




*Obr. 2 Schéma zařízení pro anodickou oxidaci: 1 – anodizační lázeň, 2 – anoda (anodizovaná součást), 3 – nádoba s elektrolytem, 4 – katoda, 5 – regulovatelný zdroj proudu.*

Samotný proces anodické oxidace neželezných kovů se od sebe liší zejména v použití druhu chemikálií, proudových hustot a teplot. Anodizace hořčíku a zinku vyžaduje použití vyšších napětí a proudových hustot na rozdíl od anodické oxidace hliníku. Rozhodujícími faktory ovlivňující výsledné vlastnosti a jakost vytvářené vrstvy jsou: chemické složení základního materiálu a jeho čistota, proudová hustota, elektrické napětí, doba anodizace, teplota lázně, homogenita chlazení a míchání lázně a také způsob umístění (uchycení či zavěšení) součásti. Při celkové známé ploše anodizované součásti je vhodné pracovat v proudově řízeném režimu k dosažení požadované rovnoměrné tloušťky vrstvy. Neznáme-li však celkovou plochu povrchu anodizované součásti, pracuje se v napěťově řízeném režimu. V tomto režimu výsledná tloušťka vrstvy nemusí vždy dosahovat předpokládaných parametrů. Průběh napětí při anodizačním cyklu není konstantní a je nutné ho regulovat, tj. zvyšovat či snižovat v průběhu anodizace. Z počátku tohoto procesu je požadavek na růst napětí vysoký a postupně s dobou anodizace zpomaluje, v závislosti na požadované tloušťce vrstvy. Během procesu anodizace dochází k zahřívání lázně a za vyšších teplot při procesu anodizace dochází zejména u hořčíku k plazmovým výbojům. Proto je nutné lázeň během procesu míchat. To se obvykle zajišťuje stlačeným filtrovaným vzduchem s minimálním obsahem nečistot, nebo mechanicky pomocí

míchadel. Míchání se provádí tak, aby nedocházelo k lokálnímu přehřívání lázně v těsné blízkosti anodizované součásti a také abychom potlačili tvorbu a usazování bublinek vyvíjeného plynu u povrchu anodizované součásti, které by mohly zpomalovat nebo dokonce bránit tvorbě vrstvy. V celém objemu lázně musí zvolený regulační systém být schopen udržet teplotu s přesností ±2 či lépe ±1 $^{o}$C. Doba anodické oxidace se volí v závislosti na požadované výsledné tloušťce vrstvy. Po určité době se růst vrstvy zpomalí natolik, že není vhodné dále proces anodizaci prodlužovat [1, 36, 5, 19].

### 3.2.1 Základní chemický proces anodizace hliníku pro GS metodu

Během anodizace Al a jeho slitin dochází na katodě k vývoji vodíku, který odchází ve formě bublinek. Na anodě (základním materiálu) probíhají složitější procesy oxidace hliníku. Hlavní reakcí při oxidaci hliníku je tvorba kationtu $Al^{3+}$, dle rovnice (1) [37]:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \tag{1}$$

Na katodě pak dochází ke vzniku hydroxidového aniontu ($OH^{-}$) dle rovnice (2 a 3) [37]:

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_2 \tag{2}$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \tag{3}$$

Průchodem stejnosměrného elektrického proudu lázní dochází k disociaci roztoku tvořeného $H_2O$ a 10–27% $H_2SO_4$, dle rovnice (4 a 5) [20]:

$$H_2O \rightarrow H^{+} + OH^{-} \tag{4}$$
$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^{+} + SO_4^{2}. \tag{5}$$

Kladné a záporné ionty jsou přitahovány anodou a katodou, kde předávají svůj náboj a vylučují se zpět ve formě molekul $H_2SO_4$ (6), $H_2O$ (7) a bublin plynu $O_2$ (6, 7) či $H_2$ (8) [20]:

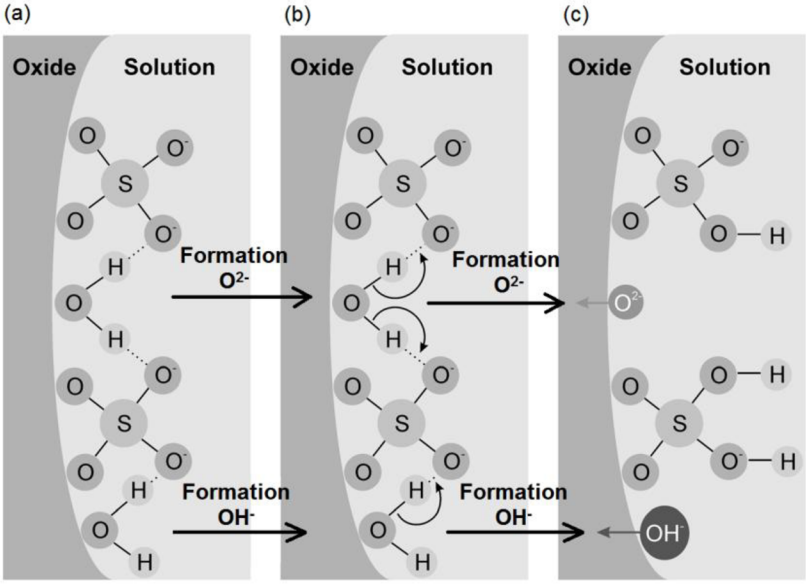
$$SO_4^{2-} + 2H_2O - 4e^{-} \rightarrow 2H_2SO_4 + O_2 \tag{6}$$
$$4OH^{-} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O + O \tag{7}$$
$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \tag{8}$$

Na rozhraní povrchu materiálu součásti (oxidu) a elektrolytu tak dochází ke vzniku iontů $O^{2-}$ ve formě plynu pomocí (i) rozkladu molekuly vody nebo (ii) vzájemné interakce s absorbovaným aniontem ($Al^{3+}$) v elektrolytu. Dále zde, viz obr. 3, může také docházet ke vzniku hydroxidových iontů ($OH^{-}$) [37].

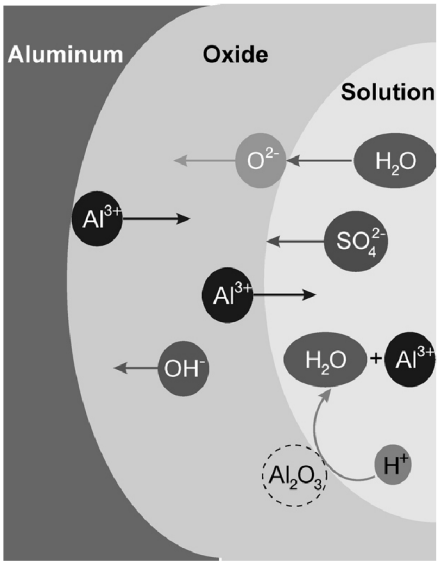
Na anodě, tj. povrchu anodizované součásti dochází k oxidaci hliníku, za vzniku oxidu hlinitého v podobě $\alpha$-$Al_2O_3$ a/nebo $\gamma$-$Al_2O_3$ [38], a to buď přímou oxidací, nebo složitější soustavou reakcí přes hydroxidové anionty. V druhém uvedeném případě má hydroxid hlinitý vynikající elektroizolační vlastnosti, které zabraňují průchodu elektrického proudu. Při dalším průchodu elektrického proudu pak dochází k zahřátí a dehydrataci takto vytvořené vrstvy, za vzniku $Al_2O_3$ (reakce 9 a 10) [20]:

$$4Al_3^{+} + 4O_2^{-} \rightarrow 6Al_2O_3 \tag{9}$$
$$2Al_3^{+} + OH^{-} \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2O \tag{10}$$

Pro kyselé elektrolyty (např. roztoky s kyselinami sírovou, fosforečnou nebo šťavelovou) je typická tvorba oxidu $Al_2O_3$ na rozhraní kov-oxid. Vznik a následný růst oxidické vrstvy, viz obr. 4, je dán migrací iontů obsahující kyslík ($O^{2-}$) a ($OH^-$) z elektrolytu do vrstvy již vzniklého oxidu a zároveň migrací iontů $Al^{3+}$ směrem ze základního materiálu do elektrolytu rovněž přes takto vytvářenou vrstvu. Na základě experimentálních prací již bylo zjištěno, že pouze nepatrná část kationtů hliníku se podílí na tvorbě oxidu na rozhraních kov-oxid a/nebo oxid-elektrolyt. Jejich zbylá majoritní část je pak volně extrahována do elektrolytu nebo redukována na katodě [37].



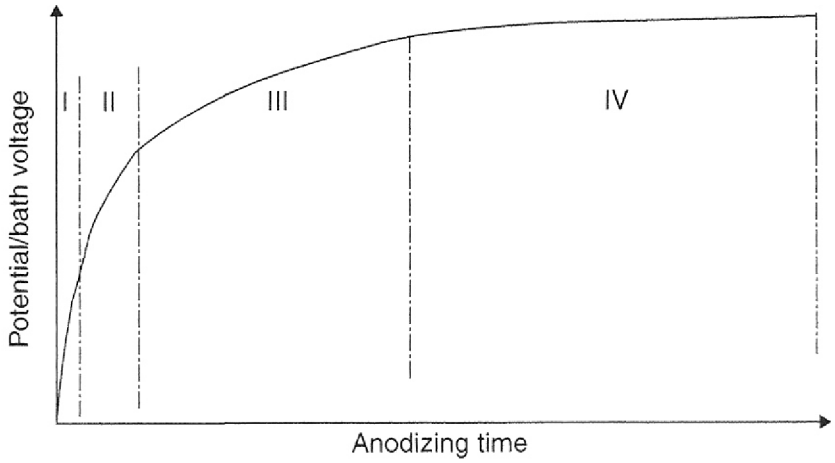

*Obr. 3 Vznik iontů $O^{2-}$ a $OH^-$ na rozhraní elektrolytu s již vytvořeným oxidem, za vzájemné interakce molekuly ($H_2O$) s absorbovaným aniontem $SO_4^{2-}$*
*(a) počátek reakce, (b) průběh reakce, (c) konec reakce;*
*Oxide – oxid, Solution – roztok, Formation – tvorba.*




*Obr. 4 Schéma znázornění pohybů iontů za vzniku vrstvy $Al_2O_3$ v roztoku kyseliny sírové;*
*Aluminium – hliník, Oxide – oxid, Solution – roztok.*

## 3.2.2 Základní chemické reakce pro anodickou oxidaci hořčíku

Výsledné chemické složení vrstvy vytvořené anodickou oxidací hořčíku a jeho slitin je výsledkem elektrochemických a chemických reakcí mezi základním materiálem, elektrolytem a použitým napětím. Samotný proces anodizace vyvolává složité reakce mezi anodizovaným materiálem a elektrolytem, které byly zkoumány mnoha autory. Reakce probíhající během anodické oxidace na anodě za použití konstantní proudové hustoty, uskutečňující se v silikátové lázni, které byly experimentálně zjištěny, probíhají v několika fázích, viz obr. 5 [1].




*Obr. 5 Schéma závislosti napětí na čase anodizace v proudově řízeném režimu;*
*Anodizing time – doba anodizace, Potential/bath voltage – potenciál/napětí v lázni.*

### Fáze I

V první fázi anodické oxidace napětí roste lineárně s časem. Na katodě vzniká vodík, který odchází ve formě bublinek. Na anodě dochází k rozpouštění hořčíku a zároveň ke vzniku $Mg(OH)_2$, $MgSiO_3$ vrstvy a k vývoji kyslíku. Pravděpodobné probíhající reakce v první fázi procesu dle rovnic (11, 12, 13, 14) [1]:

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \quad (11)$$
$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad (12)$$
$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow \quad (13)$$
$$Mg^{2+} + SiO_3^{2-} \rightarrow MgSiO_3\downarrow \quad (14)$$

Samotná vytvářená vrstva v tomto prvním stádiu je hustá a velmi tenká (< 4 μm), protože doba anodizace je krátká (přibližně 10 s) a elektrochemická reakce (12) probíhá pomalou rychlostí. Reakce (11) není v této fázi významná, jedná se o vedlejší produkt majoritních reakcí (12 a 13), které mají za následek vznik vrstvy při nízkém napětí (cca 3 V) v alkalickém roztoku, kde dochází k tvorbě $Mg(OH)_2$, protože Mg přednostně reaguje s $OH^-$ skupinou. Z rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) vyplývá, že výsledným produktem výše uvedených reakcí je vznik $Mg(OH)_2$ a $MgSiO_3$ [1].

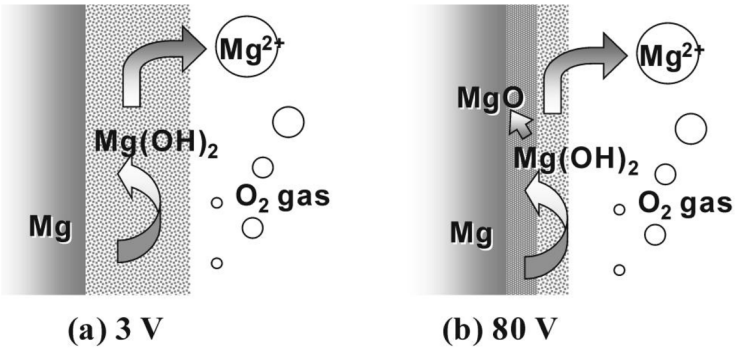
### Fáze II

Napětí v lázni se zvyšuje až na hodnotu cca 190 V. V této fázi byla pozorována tvorba $O_2$. Kromě reakcí dle rovnic (11,12,13 a 14) dochází také k reakci (15) [1]:

$$Mg + 2OH^- \rightarrow MgO\downarrow + H_2O + 2e^- \quad (15)$$

Reakce (15) umožňuje přímo tvorbu vrstvy MgO. Bylo zjištěno, že anodickou oxidací Mg slitin v alkalickém roztoku při 60 V vytvořená vrstva obsahuje směs MgO a $Mg(OH)_2$. Z XPS analýz vyplývá, že vrstva připravována za těchto podmínek běžně obsahuje $Mg(OH)_2$, MgO a $MgSiO_3$. Fáze II obvykle trvá 2–5 minut v závislosti na proudové hustotě. Tloušťka vrstvy narůstá s časem anodizace a hustota se zvětšuje. Výsledná vrstva po této fázi je kompaktní, hladká a její tloušťka se pohybuje v jednotkách mikrometrů. V některých případech se po této fázi vykytují ve vrstvě i póry [1].

Například v případě použití experimentální slitiny Mg-Al, která byla ponořena do alkalického roztoku NaOH o teplotě 25 $^{o}$C a anodizována za různých konstantních napětí 3, 10, 40 a 80 V, bylo zjištěno, že při nízkém napětí (3 V) je důležité rozhraní základní materiál-vrstva, kdy dochází přednostně k reakci (12). Hořčík rychle reaguje s hydroxidovou skupinou $OH^-$ v roztoku NaOH a dochází ke vzniku $Mg(OH)_2$. Zatímco za vyššího napětí 80 V dochází přednostně k tvorbě MgO, ale ve výsledné vrstvě lze stále detekovat malé množství $Mg(OH)_2$. Se vzrůstajícím napětím a lokálně rostoucí teplotou dochází k rozkladu $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ a zároveň dochází k lokálnímu plazmovému výboji a tvorbě kyslíku, a proto dochází k reakci mezi vrstvou a elektrolytem $Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + ½O_2 + H_2O + 2e^-$. Vrstvy vytvářené při nižších napětích se tak skládají z poměrně tlustého $Mg(OH)_2$, zatímco za vyšších napětí dochází k tvorbě MgO, viz obr. 6 [36, 39].




*Obr. 6 Schéma vrstvy vznikající za konstantního napětí (a) 3 V a (b) 80 V; gas – plyn.*

## Fáze III

Napětí dále roste, až na hodnotu 330 V. V této fázi lze mluvit o tzv. mikrooblouková anodizaci. Proces probíhá v elektrolytu při vysokém provozním napětí a nízké proudové hustotě, což vede k plazmovému výboji. Nejdůležitějšími jevy v této fázi jsou plazmové výboje a tvorba bublin plynu koncentrující se na povrchu anody. Předpokládá se, že reakce (11, 12, 13, 14, 15) nadále pokračují a zároveň dochází k následujícím reakcím (16 a 17) [1]:

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \downarrow + H_2O \quad (16)$$

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO \downarrow \quad (17)$$

Reakce (16 a 17) jsou chemické procesy srážení. Reakce (16) je proces dehydratace, který může nastat, pokud je teplota vyšší než 350 $^{o}$C. Vzhledem k tomu, že plazmové výboje v této fázi probíhají jen na některých místech anodizované součásti tj. lokálně, může být tato teplota snadno překročena. Bylo dokázáno, že teplota zapálení oblouku (plazmového výboje) během anodizace hořčíku může dosahovat teplot vyšších než

1 000 °C. Veškerý $Mg(OH)_2$ nemůže být přeměněn během dehydratace na MgO. Při vysokých teplotách dochází k přímé oxidace hořčíku v důsledku vzrůstající aktivity kyslíku vytvářeného dle rovnice (11). V této fázi, dochází ke zvýšení obsahu MgO ve vrstvě a také k nárůstu tvrdosti a otěruvzdornosti vrstvy [1]. Vytvářená oxidická vrstva je obvykle tvořena kompaktní vrstvou na rozhraní substrát-oxid o tloušťce 200–500 nm, kterou následuje mezivrstva s relativně nízkou pórézností a vnější porézní vrstva obsahující rozměrnější kavity a póry [40]. Póry mají ve vytvořené vrstvě průměrnou velikost 1–2 μm [1].

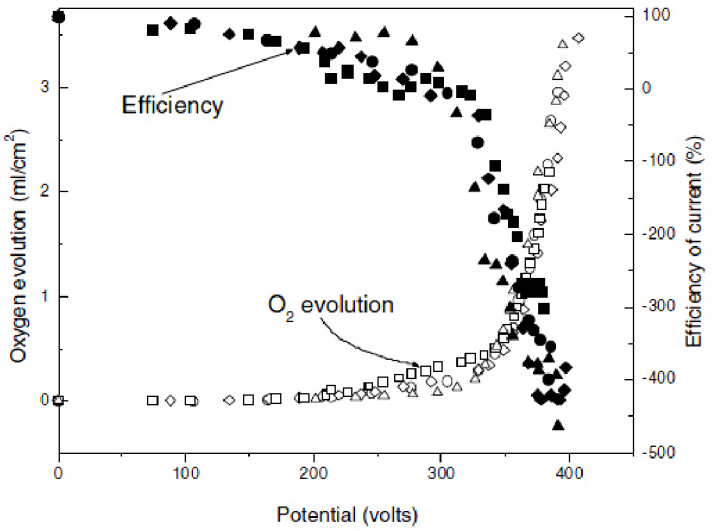
## Fáze IV

Poté, co anodizační napětí překročí hodnotu 330 V, tvorba kyslíku se stává intenzivnější (obr. 7), což vyvolává silnější a intenzivnější plazmové výboje. Do čtvrté fáze anodizace lze zařadit následující reakce (18 a 19) [1]:

$$MgO + yMgSiO_3 \rightarrow (MgO)_x.(SiO_2)_y \quad (18)$$

$$2H_2O \rightarrow 2H_2O\uparrow + O_2\uparrow \quad (19)$$

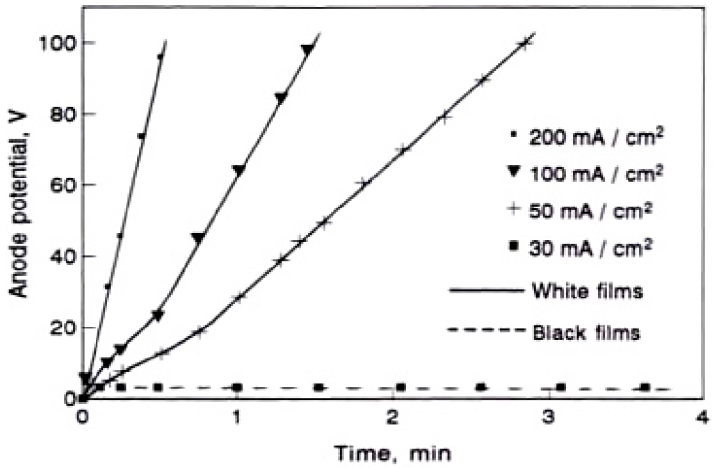
Reakce (18) má popisovat tání a tuhnutí ve vrstvě MgO a $MgSiO_3$ s velkou pravděpodobností v místě plazmových výbojů. Ve skutečnosti, za vysokých teplot během výboje, se anodizovaná vrstva lokálně taví a zároveň reaguje s některými složkami lázně a/nebo dochází k rozkladu produktů v lázni, které pak rychle krystalizují do vrstvy. Bod tání MgO je 2 852 °C a $MgSiO_3$ je 1 910 °C. Plazmový výboj trvá pár sekund. Během této fáze anodizace dochází k depozici silikátů z lázně do roztoku a přímo do vrstvy prostřednictvím plazmatického výboje (tání a tuhnutí) s čímž souvisí nárůst obsahu křemíkových částic ve vrstvě. Reakce (19), tj. termický rozklad vody, není prozatím dostatečně prostudována. Existuje možnost, že v lokálních oblastech plazmových výbojů je dostatečně vysoká teplota, která umožňuje rozklad vody [1].




*Obr. 7 Tvorba kyslíku v závislosti na napětí v lázni;*
*Potential (volts) – potenciál (volty), Oxygen evolution – vývoj kyslíku, Efficiency of current – účinnost proudu, $O_2$ evolution – vývoj (tvorba) kyslíku, Efficiency – účinnost.*

### 3.2.3 Základní chemické reakce při anodické oxidaci zinku

Vrstvy vytvářené anodickou oxidací zinku a jeho slitin mohou mít širokou škálu barev od bílé, šedé až po černou (obr. 8). Vrstvy jsou vytvářeny nejčastěji ve vodných roztocích hydroxidu sodného (NaOH) a uhličitanu sodného ($Na_2CO_3$) [11].




*Obr. 8 Napětí v lázni roztoku 0,146 mol/dm$^3$ NaOH a 0,054 mol/dm$^3$ $Na_2CO_3$ v závislosti na době anodizace zohledňující vliv na barvu vytvářené vrstvy;*
*Time – čas, Anode potential – potenciál na anodě, White films – bílé vrstvy, Black films – černé vrstvy.*

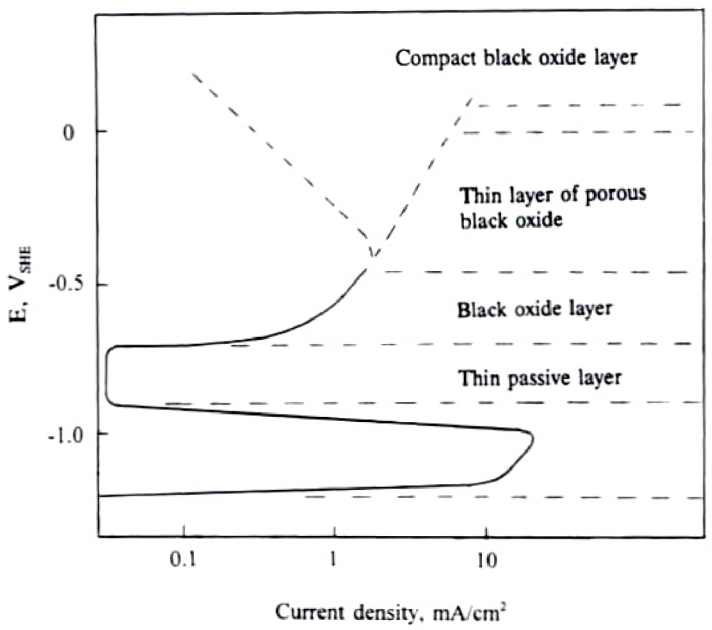
Černé nebo tmavě zabarvené vrstvy jsou vytvořeny anodizací ve vodném roztoku NaOH při pH > 13,3 a za proudových hustot 70–140 mA/cm$^2$, viz obr. 9. Bílé nebo světle zabarvené vrstvy mohou být vytvářeny ve vodných roztocích $Na_2CO_3$. Vrstvy vytvářené v $Na_2CO_3$ jsou pak méně porézní a obvykle výrazně tenké (10–100 krát) než ty, které jsou vytvářeny v NaOH roztocích [11].

Chemické reakce (20 a 21) probíhající na anodě při anodické oxidaci Zn jsou následující [11]:

$$Zn \rightarrow Zn^{+} + e^{-} \tag{20}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O. \tag{21}$$

Pokud je zinek anodizován v NaOH roztocích, dochází nejprve ke vzniku tenké vrstvičky složené z velmi jemných krystalků oxidu ZnO. S rostoucím časem expozice dochází k růstu tloušťky a ke zvýšení porozity ZnO. Dále bylo zjištěno, že oxidické vrstvy vytvářené v alkalických a karbonátových roztocích se také skládají převážně ze ZnO. Na rozdíl od vrstev získaných v roztoku $Na_3PO_4$, které se skládají především ze zinkových fosfátů [11].

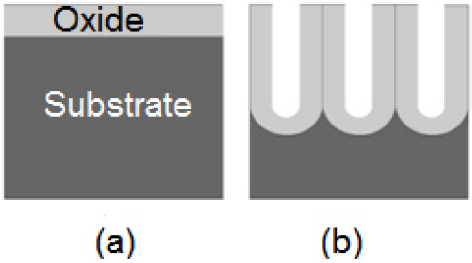



*Obr. 9 Závislost elektrodového potenciálu na proudové hustotě na čistém zinku v roztoku 0,5 mol/dm$^3$ NaOH;*

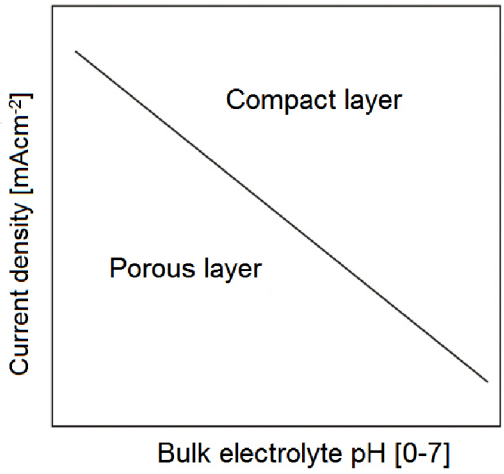
*Current density, mA/cm$^2$ – proudová hustota [mA/cm$^2$], E [$V_{SHE}$] – elektrodový potenciál [$V_{SHE}$], Thin passive layer – tenká pasivační vrstva, Black oxide layer – černá oxidická vrstva, Thin layer of porous black oxide – tenká černá porézní oxidická vrstva, Compact black oxide layer – kompaktní černá oxidická vrstva.*

## 3.3 Teorie tvorby anodizované oxidické vrstvy

Anodickou oxidací neželezných kovů a jejich slitin lze vyrobit dva typy oxidických vrstev tzv. kompaktní (barrier-type) a porézní (porous-type), viz obr. 10. Klíčovým faktorem, který určuje typ vznikající vrstvy je chemické složení elektrolytu, pH elektrolytu a proudová hustota. Pro vznik jednoho či druhého typu vrstvy však nelze stanovit přesnou hranici. Obecně platí, že pro většinu anodizačních lázní existuje vztah mezi proudovou hustotou a pH lázně, viz obr. 11 [37, 41].




*Obr. 10 Schéma (a) kompaktní typ a (b) porézní typ vrstvy oxidu;*
*Oxide – oxid, Substrate – základní materiál.*

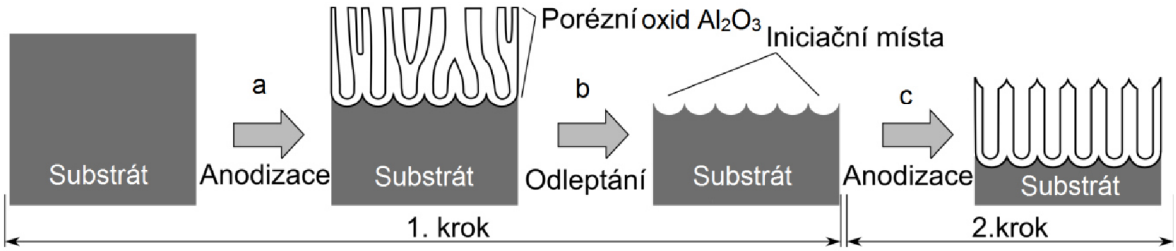



*Obr. 11 Schéma diagramu znázorňující vztah mezi pH lázní a proudovou hustotou pro vznik kompaktního nebo porézního typu oxidické vrstvy;*
*Current density – proudová hustota, Porous layer – porézní vrstva, Campact layer – kompaktní vrstva, Bulk electrolyte pH [0–7] – hodnota pH elektrolytu [0–7].*

Uvedené dva typy oxidických vrstev se od sebe značně odlišují výslednou strukturou a tloušťkou. Tloušťka kompaktní vrstvy je řízena výhradně použitým napětím na rozdíl od tloušťky porézní vrstvy, která kromě teploty elektrolytu závisí především na proudové hustotě a době anodizace. Tloušťka kompaktní vrstvy je omezena hodnotou průrazného napětí oxidu. Například pro hliník je průrazné napětí oxidu hlinitého 500–700 V. Elektrolyty, ve kterých je vytvářená vrstva zcela nerozpustná, produkují kompaktní typ vrstvy. Tato vrstva má podobné vlastnosti jako přirozená vrstva oxidu, která vzniká oxidací v atmosférických podmínkách. Naopak dosažitelná tloušťka porézní vrstvy je závislá na čase a teoreticky je neomezená. Třeba anodizací hliníku a jeho slitin při použití kyseliny borité, boritanu amonného, vodných fosfátů aj., jejichž pH je neutrální (5–7), vzniká tenká, dielektricky kompaktní a hustá oxidická vrstva kompaktního typu. Naproti tomu při použití

silně kyselých elektrolytů (pH < 4) např. kyseliny sírové, selenové, fosforečné, šťavelové vzniká na povrchu hliníkového substrátu porézní typ vrstvy $Al_2O_3$ [22, 42, 43].

Porézní vrstva byla poprvé popsána pány Kellerem a Hunterem [5]. Takto vytvořená vrstva, tj. jednostupňovou anodizací, je méně uspořádaná (obr. 12a) než porézní vrstva vytvořená dvoustupňovou anodizací (obr. 12c), která se používá pro výrobu nanostruktur anebo pro zvýšení korozní odolnosti základního materiálu [44].

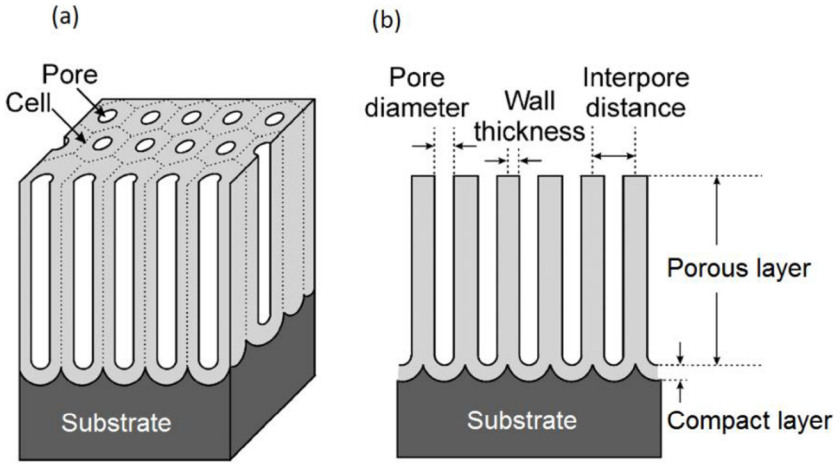



*Obr. 12 Schéma vrstvy pomocí (a) jednostupňové a (c) dvoustupňové anodické oxidace.*

## 3.3.1 Struktura porézní oxidické vrstvy po anodizaci

Během elektrochemického procesu vzniká samotná neuspořádaná oxidická porézní vrstva. Tato vrstva může být schematicky popsána jako pole těsně uspořádaných hexagonálních buněk oxidu hlinitého, která obsahuje v každém středu buňky jeden pór, viz obr. 13 [37]. Oxidická vrstva se skládá ze dvou vrstev, kdy během prvních sekund procesu anodizace vzniká tenká, dielektricky izolační, prakticky bezpórovitá kompaktní vrstva, která je chemickou vazbou spojena se základním materiálem. Na vrstvu kompaktního typu navazuje čirá mírně porézní vrstva tzv. porézní, která vzniká na rozhraní elektrolytu a kompaktní vrstvy při procesu zpětného rozpouštění kompaktní vrstvy v elektrolytu. Kompaktní vrstva se zpětně obnovuje při transformaci hliníku na oxid stejnou rychlostí, s jakou se z ní vytváří porézní vrstva. Hexagonální buňky jsou orientovány kolmo k povrchu základního materiálu (rovnoběžně se siločárami procházejícího proudu). Vytvářenou vrstvu lze poté charakterizovat průměrnou velikostí pórů, tloušťkou stěny, tloušťkou kompaktní a porézní vrstvy. Průměr póru narůstá s velikostí anodizačního napětí, koncentrací a teplotou elektrolytu a naopak klesá se snižujícím se pH elektrolytu. Vyšší porozita porézní vrstvy má za následek pokles korozní odolnosti, otěruvzdornosti a tvrdosti vrstvy, naopak je výhodnější z důvodu snadného barvení oxidické vrstvy [5, 37].

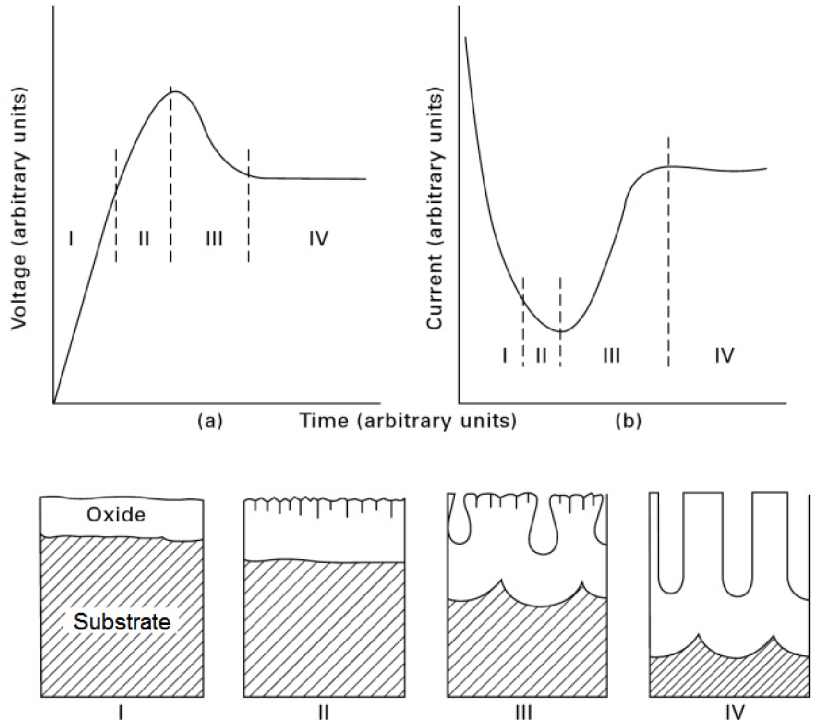
Rychlost růstu vrstvy a její výsledná kvalita závisí na chemickém složení základního materiálu, jeho předúpravě a podmínkách anodické oxidace. Vytvářená vrstva oxidu se stává dielektrickou, a proto při dosažení určité tloušťky spojené s nárůstem elektrického odporu vrstvy dochází k poklesu proudu a zastavení jejího růstu [35].




*Obr. 13 Idealizovaná struktura (a) anodizované oxidické vrstvy a (b) řez anodizovanou oxidickou vrstvou;*

*Substrate – základní materiál, Pore – pór, Cell – buňka, Pore diameter – průměr póru, Wall thickness – tloušťka stěny, Interpore distance – vzdálenost mezi póry, Compact layer – kompaktní vrstva, Porous layer – porézní vrstva.*

Na obr. 14a je schematicky znázorněn průběh anodizace za použití metody konstantního proudu a obr. 14b metody konstantního napětí. Shodně během I. fáze anodizace vzniká kompaktní vrstva, v průběhu II. fáze dochází k tvorbě pórů a výsledná typická morfologie porézní vrstvy se vytváří až v průběhu III. a IV. fáze [1].




*Obr. 14 Schéma znázorňující vznik porézní vrstvy na substrátu za (a) konstantního napětí a (b) konstantního proudu;*

*Voltage – napětí, Current – proud, Time – čas, (arbitrary units) – (libovolné jednotky), Substrate – základní materiál, Oxide – oxid.*

Anodizací hořčíku nelze získat stejně pravidelnou a kvalitní oxidickou vrstvu jako na hliníku. Během procesu anodizace hořčíku a jeho slitin dochází k tvorbě porézní a drsnější oxidické vrstvy, která musí být vždy utěsněna. V tab. 10 jsou stručně shrnuty rozdíly mezi anodizací hliníku a hořčíku [1].

*Tab. 10 Porovnání anodické oxidace hořčíku a hliníku.*

| | **Anodizace hořčíku** | **Anodizace hliníku** |
|---|---|---|
| **Přírodní oxidická vrstva** | Přírodní oxidická vrstva na povrchu Mg je nestálá a není dostatečně odolná vůči atmosférické korozi | Přírodní oxidická vrstva na povrchu Al je stabilní a poskytuje přirozenou odolnost proti korozi za běžných atmosférických podmínek |
| **pH elektrolytu** | Vysoké pH (alkalické prostředí) | Nízké pH (kyselé prostředí) |
| **Teplota elektrolytu** | Se zvyšující se teplotou klesá tloušťka vrstvy a získáváme tak kompaktní vrstvu | Se zvyšující se teplotou klesá tloušťka vrstvy a vznikající oxidická vrstva je porézní se špatnými mechanickými vlastnostmi |

## 3.3.2 Obecné vlastnosti a parametry vrstvy

### Vzhled vrstvy

Výsledný vzhled vrstvy je závislý na typu anodické oxidace, postupu celého procesu a chemickém složení anodizovaného materiálu, kterému je podrobněji věnována kapitola 2.4. Vzhled povrchu je dále závislý na drsnosti a struktuře povrchu základního materiálu, protože veškeré nerovnosti jsou po anodizaci ještě více zvýrazněny. Proto před vlastním procesem anodizace do technologického postupu zařazujeme tzv. předúpravy povrchu, které mají za úkol vytvořit co nejhladší povrch, odstranit veškeré nečistoty z povrchu materiálu a snížit tak riziko nežádoucího vzhledu [5, 45].

Legující prvky obsažené v základním materiálu, které se během procesu anodizace rozpouštějí, na výsledný vzhled vrstvy nemají vliv, ale ovlivňují nárůst podílu porozity a nerovnoměrnosti připravované vrstvy. Prvky v lázni nerozpustné naopak ovlivňují zásadním způsobem vzhled výsledné vrstvy a zbarvují ji [46].

### Tloušťka vrstvy

Tloušťka vrstvy u standardně využívaných metod anodické oxidace je jedním z nejdůležitějších kritérií definující odolnost oxidické vrstvy vůči korozi.

Tloušťka vrstvy se určuje výpočtem podle Faradayova zákona dle rovnice (22) [46]:

$$h = 0{,}4 \,.\, \eta \,.\, t \,.\, I \,.\, S^{-1} \tag{22}$$

kde:

*h ... předpokládaná tloušťka anodizované vrstvy [μm]*
*η ... stupeň účinnosti lázně (0,6–0,7)*
*t ... doba expozice [min]*
*I ... celkový proud [A]*
*S ... celková plocha součásti [dm$^2$]*

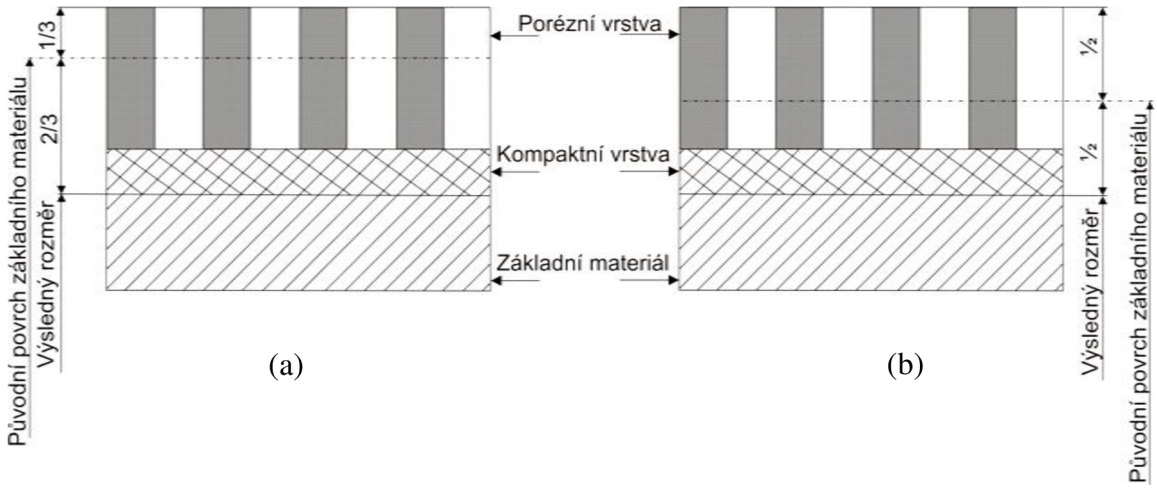
Pro anodickou oxidaci hliníku a jeho slitin v kyselině sírové (TYP II, TYP III) se v průmyslové praxi používá tzv. pravidlo “312” (viz rovnice 23), které slouží jako orientační vztah pro stanovení tloušťky anodizované vrstvy. Rovnici (23) lze aplikovat pro pracovní podmínky 12–20 % $H_2SO_4$, 4–27 $^oC$ [47]:

$$h = (I \,.\, t)/3{,}12 \tag{23}$$

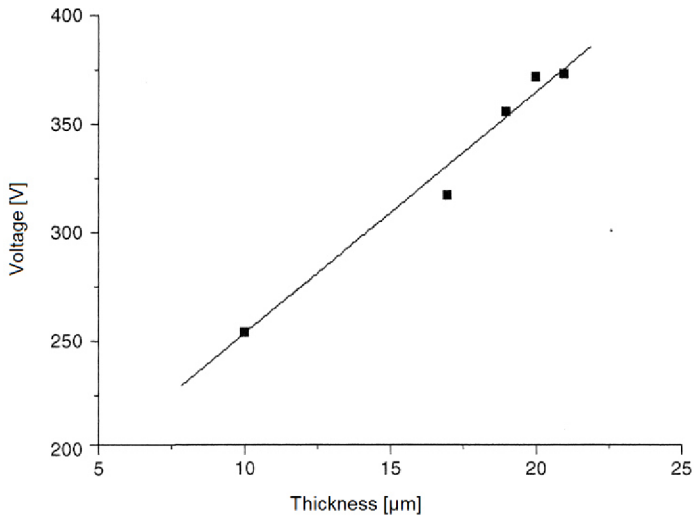
kde:

*h ... tloušťka anodizované vrstvy [μm]*
*I ... proudová hustota [A/dm$^2$]*
*t ... čas [min]*

Vrstva oxidu se během procesu anodizace vytváří přímo na povrchu základního materiálu. Vytvářený oxid má zpravidla větší objem než základní materiál, ze kterého je tvořen, a proto vrstva oxidu roste i nad původní rozměr součásti. U dekorativní anodické oxidace obecně platí, že 2/3 tloušťky vrstvy vznikají pod původním povrchem základního materiálu a 1/3 představuje nárůst nad původní rozměr (poměr rozdělení růstu je 2 : 1 (obr. 15a) a u tvrdé anodické oxidace je poměr růstu vrstvy 1 : 1 (obr. 15b) [46]. V případě anodické oxidace Mg se uvádí poměr rozdělení tloušťky vrstvy 1 : 1, stejně jako v případě tvrdé anodické oxidace hliníku. Na obr. 16 je pak znázorněna grafická závislost tloušťky vrstvy na použitém napětí [1]. V každém případě je však nezbytné při návrhu součásti počítat se změnou rozměru součásti. Maskovacích prostředků se využívá tam, kde je nežádoucí tvorba vrstvy oxidu.




*Obr. 15 Schéma principu růstu vrstvy u (a) dekorativní anodizace a (b) tvrdé anodizace.*




*Obr. 16 Závislost tloušťky vrstvy na napětí (základní materiál hořčíková slitina AZ91D);*
*Thickness [µm] – tloušťka [µm], Finall cell voltage [V] – napětí [V].*

## Tvrdost vrstvy

Vrstvy vytvářené anodizací jsou poměrně křehké a velmi náchylné k tvorbě trhlin. Tvrdost vrstvy ovlivňuje chemické složení základního materiálu a zvolené podmínky anodické oxidace. Z tohoto pohledu výslednou tvrdost ovlivňuje především teplota lázně a koncentrace elektrolytu. Se snižující se teplotou lázně a klesající koncentrací kyseliny v elektrolytu tvrdost anodizované vrstvy roste, což může být nepatrně ovlivněno zpětným rozpouštěním vytvářené vrstvy zpět do elektrolytu. Při použití vyšších hodnot proudu lze také v některých případech pozorovat nárůst tvrdosti anodické vrstvy. Největší tvrdosti dosahuje vrstva na rozhraní se základním materiálem. Dekorativní anodickou oxidací hliníku a jeho slitin je možné vytvořit vrstvy o tvrdosti 250–350 HV0,05, tvrdou anodickou oxidací pak 300–600 HV0,05. V ojedinělých případech i 500–800 HV0,05 [5, 25, 46].

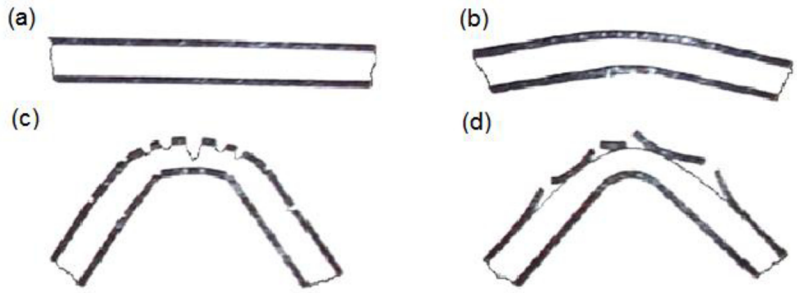
## Porozita a hustota anodizované vrstvy

Porozita vyjadřuje procentuální podíl pórů ve vrstvě oxidu (pro zjednodušení je uvažovaná vzdálenost primárních pórů shodná s jejich průměrem) a je závislá na nastavených podmínkách anodické oxidace. Primární porozita je nižší, čím vyšší je anodizační napětí. Následně vzniká porozita sekundární, ke které dochází rozpouštěním anodizované vrstvy do elektrolytu a závisí především na teplotě lázně. K sekundární porozitě patří i tzv. porozita strukturní, která vzniká přednostním rozpouštěním některé z přísad slitin v základním materiálu [7]. Porozitu vrstvy není nutné vnímat jako negativní vlastnost, protože díky ní lze vrstvu zabarvovat či plnit různými substancemi, které zlepšují užitné vlastnosti vrstvy nebo zlepšují přilnavost u anodizované vrstvy nanesených nátěrových hmot [46].

Hustota vrstvy je závislá na její porozitě a tloušťce, jejím chemickém složení a použitých parametrech procesu anodizace. Při vyšších teplotách elektrolytu a delších dobách anodizace jsou výsledné vrstvy oxidu poréznější [46].

## Mechanické vlastnosti anodizovaných vrstev

Anodizovaná vrstva vzniká přednostně na úkor základního materiálu. Nejprve dochází k růstu vrstvy směrem do základního materiálu, kde se původní povrch mění na souvislou vrstvu oxidu. Při dalším růstu pak dochází k nabývání vrstvy i na povrchu takto vytvořeného oxidu, viz obr. 14. Základní materiál, kompaktní a porézní vrstva jsou fyzikálně-chemicky spojeny a mohou být odstraněny pouze mechanickým poškozením základního materiálu. S rostoucí tloušťkou anodizované vrstvy dochází ke změně mechanických vlastností např. k poklesu pevnosti v tahu. V průběhu cyklického zatěžování (tah/tlak, ohyb či krut) nedochází k odlupování anodizované vrstvy, ale v důsledku značné rozdílnosti v roztažnosti základního materiálu a vrstvy oxidu dochází přednostně ke vzniku trhlin a souvislých prasklin na povrchu anodizované vrstvy, viz obr. 17. Napětí se soustřeďuje v neuzavřených pórech, anebo mikrotrhlinách. Mez únavy je možné snížit vhodným druhem utěsnění (v horké demineralizované vodě, v dichromanu draselném, oleji, suchými mazadly). Trhliny mohou dosahovat až do základního materiálu [5, 46].




*Obr. 17 Chování oxidické vrstvy při ohybu: (a-c) anodizovaná vrstva a (d) galvanicky vyloučená vrstva.*

## Korozní odolnost

Odolnost proti korozi je závislá na pH korozního prostředí, tloušťce vytvořené vrstvy a její homogenitě. Oxidická vrstva vytvořená anodickou oxidací na hliníku v neutrálním prostředí pH 6,5 až 8 chrání součást před atmosférickými i chemickými vlivy. Takto vyloučená vrstva o tloušťce 20 μm je spolehlivou ochranou v běžné atmosféře [45]. V agresivních prostředích nebo při mechanickém zatěžování se požadovaná tloušťka vrstvy s požadavkem na zajištění korozní odolnosti zvyšuje až na 250 μm. Korozní odolnost je možné zlepšit vhodným způsobem utěsnění [46].

## Absorpční schopnost

Porézní vrstva připravená anodickou oxidací má schopnost absorbovat cizí částice jemnozrnného složení, což umožňuje barvení oxidických vrstev organickými či anorganickými barvami a je příznivou vlastností u dekorativní anodizace [5].

## Dielektrické vlastnosti

Dokonale utěsněná anodizovaná vrstva má výborné elektroizolační vlastnosti, které lze srovnávat s hodnotami naměřenými pro sklo či porcelán. Dielektrické vlastnosti jsou dány tzv. průrazným napětím, které udává potřebnou velikost napětí k proražení vrstvy [5].

## 3.4 Vliv chemického složení základního materiálu

Přítomnost legujících prvků nebo přísad ve formě sloučenin tj. dalších fází významně ovlivňuje nerovnoměrný růst oxidické vrstvy a má také značný vliv na výslednou korozní odolnost a mechanické vlastnosti vrstvy. Pokud přísadové prvky netvoří oxidy, vzniká porozita doprovázená často odlišným zabarvením vrstvy.

Veškeré slitiny Al, Mg či Zn nejsou vhodné pro anodickou oxidaci. Maximální koncentrace přísadových prvků pro bezproblémový proces anodické oxidace slitin hliníku jsou uvedeny v tab. 12 [49].

*Tab. 12 Maximální přípustná koncentrace přísad ve slitinách Al pro zaručenou anodizaci.*

| Legura | Mg | Zn | Ti | Cr | Si | Cu | Mn | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Obsah [hm.%]** | 7 | 10 | 0,3 | 0,3 | 3 | 5 | 1 | 0,5 |

Vliv dalších fází na růst a kvalitu oxidické vrstvy závisí na podmínkách anodizace (pH lázně, teplotě a proudové hustotě) a byl široce zkoumán. V tab. 13 [5] jsou uvedeny nejvýznamnější legury/přísadové prvky a jejich vliv na vlastnosti vytvářené anodizované vrstvy u slitin hliníku [50].

*Tab. 13 Vliv přísadových prvků/legur na vlastnosti anodizovaných vrstev slitin Al.*

| Přísada/legura | Vliv na tvorbu a vlastnosti anodických vrstev |
|---|---|
| **Hořčík (Mg)** | • MgO má index lomu světla (1,749) a oxid hlinitý (1,69)<br>• až do obsahu cca 3 hm.% → tvoří čiré bezbarvé anodické vrstvy<br>• při > než 3 hm.% Mg → produkuje nestandardní zabarvení oxidické vrstvy (nelze vybarvovat)<br>• nepodstatný vliv na výslednou tvrdost vrstvy |
| **Mangan (Mn)** | • již u podílu od 0,1 do 0,3 hm.% → nažloutlý vzhled<br>• až do 1 hm.% → vznik šedivé, hnědé a i zčásti prošedivělé oxidické vrstvy |
| **Křemík (Si)** | • 0,7 hm.% způsobí šedivé zabarvení, u čistého hliníku s nízkým stupněm čistoty se může objevit nestandardní zabarvení vrstvy, které nelze vybarvovat<br>• s rostoucí koncentrací Si nastává tmavé zabarvení intenzivnější a při obsahu vyšším než > 10 hm.% může dojít k tmavě šedivému až černému zabarvení oxidické vrstvy |
| **Měď (Cu)** | • < 0,2 hm.% → čiré protikorozní oxidické vrstvy<br>• > 0,2 hm.% → měkké oxidické vrstvy s nízkými antikorozními vlastnostmi (šedivé/hnědé zabarvení)<br>• > 2 hm.% → poréznější vrstvy, které nelze zaručeně utěsnit |
| **Zinek (Zn)** | • < 5 hm.% nemá podstatný vliv na narušení anodizované vrstvy |
| **Železo (Fe)** | • > 0,5 hm.% → nestandardní zabarvení oxidické vrstvy (nelze vybarvovat) |
| **Chrom (Cr)** | • > 0,1 hm.% → zažloutnutí oxidické vrstvy |

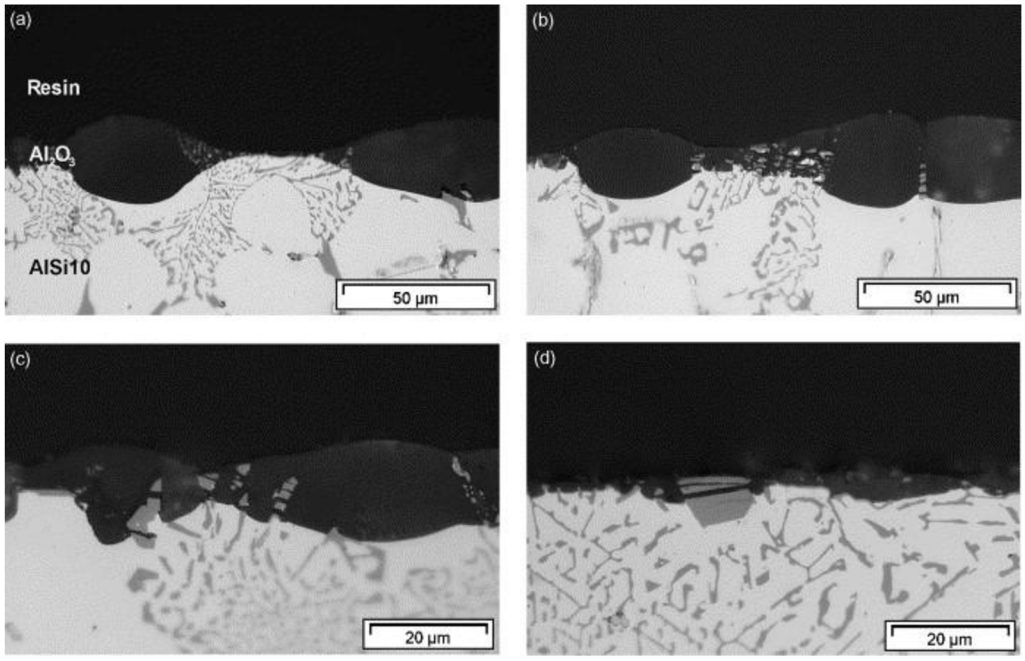
Přítomnost fází bohatých na Mg v matrici hliníkové slitiny může způsobit tvorbu dutin uvnitř oxidické vrstvy a to v důsledku rozpouštění částic Mg během procesu anodizace [51] a/nebo z důvodu uvolnění částic Mg ze základního materiálu během samotného procesu anodizace při použití relativně nízkých proudových hustot. Oddělení částice od substrátu předchází tvorba dutiny na rozhraní základního materiálu-vrstvy, která se přičítá nízké hodnotě Pillingova-Bedworthova poměru. Z výše uvedených informací lze

konstatovat, že přítomnost Mg ovlivňuje nežádoucí nárůst drsnosti oxidické vrstvy $Al_2O_3$ [52].

Částice na bázi Fe a Fe-Si mohou být během procesu anodizace uzavřeny ve vrstvě oxidu a redukovat lokální růst anodizované vrstvy [50].

Kromě přísad má na průběh procesu anodizace a vlastnosti výsledné oxidické vrstvy vliv také tvar výchozího polotovaru a jeho homogenita. Z pohledu chemického složení je důležité, zda je příslušný prvek rozpuštěn v tuhém roztoku, nebo přítomen na hranicích zrn, v jakém množství, velikosti a distribuci [5].

U slévárenských slitin nastává problém v důsledku heterogenní struktury. Na růst oxidických vrstev u litých Al slitin má vliv přítomnost Si a Cu. Tyto prvky způsobují tvorbu měkkých, křehkých a tenkých vrstev (obr. 18) v případě překročení jejich maximální rozpustnosti v tuhém stavu ve slitině tzn. ve formě hrubých intermatalických fází [53,54].

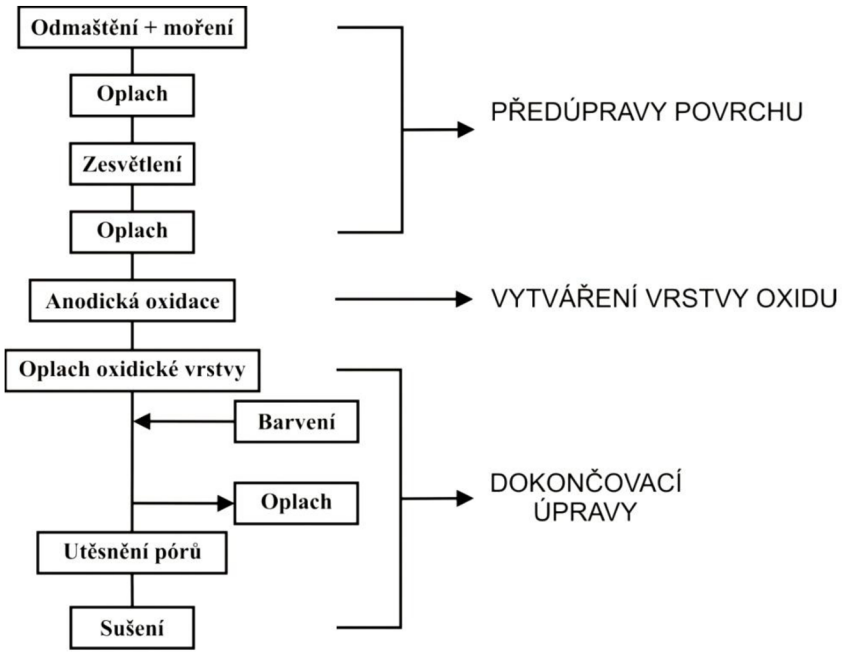



*Obr. 18 Vliv Si částic na růst anodizované vrstvy (2,25M $H_2SO_4$, 4,2 A.dm$^{-2}$, 10 min, 0 $^oC$) na substrátu AlSi10;*
*Resin – pryskyřice.*

Zvýšit rovnoměrnost a tloušťku oxidické vrstvy lze pomocí předchozího tepelného zpracování, tj. rozpouštěcího žíhání a umělého stárnutí, kdy během procesu tepelného zpracování dochází ke změně tvaru, distribuci a velikosti částic intermetalických eutektik [55].

## 3.5 Technologický postup procesu anodické oxidace

Anodická oxidace je několikastupňový technologický proces, viz obr. 19, skládající se z předúpravy povrchu, vlastního procesu anodizace a dokončovacích operací [5]. Je nutné brát ohled na to, že anodická oxidace zvýrazní sebemenší nedokonalost povrchu a je tedy důležité zvážit vhodný způsob předúpravy povrchu popř. volbu zpracování výchozího materiálu. V praxi existuje celá řada metod předúpravy povrchu materiálu. Proto bude v následujícím textu věnována pozornost metodám všeobecně nejpoužívanějším.




*Obr. 19 Technologický postup anodické oxidace.*

### 3.5.1 Předúpravy

Příprava povrchu pro anodizaci je první etapou úpravy povrchu, jejímž cílem je připravit povrch součásti v takové kvalitě, aby následná povrchová úprava dosáhla požadovaných vlastností a mohla dostatečně plnit svou funkci. Zejména mechanické předúpravy povrchu a moření mají významný vliv na snižování únavové pevnosti součásti [56, 57].

#### Mechanické předúpravy

Účelem mechanických operací je odstranění defektů na povrchu součásti (např. otřepy v dělící rovině odlitků, povrchovou texturu po tváření, korozní produkty na povrchu součásti aj.) a vytvoření požadované jakosti a kvality povrchu. Nejčastěji se jedná o broušení, tryskání, omílání, leštění, kartáčování, ultrazvukové čištění apod. [7].

#### Chemické předúpravy

Chemické, respektive elektrochemické úpravy povrchu, mají význam především v odstraňování nečistot z povrchu materiálů před navazujícími úpravami. K těmto úpravám povrchu řadíme např. technologie odmašťování, moření apod. [7]. V dnešní době existuje

na trhu celá řada přípravků umožňující provést např. operace odmaštění a moření povrchu základního materiálu v jednom kroku.

Během procesu chemických předúprav je nutné během provozu lázně odsávat. Pracovní nádrže, v nichž jsou umístěny chemikálie, jsou zkonstruovány nejčastěji z polyvinylchloridu (PVC), polypropylenu (PP) nebo nerezové oceli [58]. Vždy musí být použit materiál, který vykazuje dostatečnou fyzikální a chemickou odolnost pro příslušný technologický proces. Vany bývají často vybaveny mícháním, vyhříváním, pH metrem, snímači tepot a hladiny. Míchání bývá zajištěno buď mechanicky, nebo pomocí stlačeného vzduchu, který je přiveden na dno nádrže pomocí PVC trubky s otvory. Vyhřívání je pak zajištěno pomocí topných spirál z důvodu zvýšení účinnosti těchto lázní.

## Odmašťování

Proces, kterým se povrch součástí zbavuje všech druhů ulpělých nečistot z povrchu (tuky, vosky, prach, soli aj.). Cílem odmašťovacích přípravků je uvolnění nečistot z povrchu, jejich převedení do roztoku nebo emulze a zabránit jejich zpětnému vyloučení na povrchu základního materiálu. Během operace nedochází ke změnám chemického složení nebo struktury základního materiálu. Hlavní metody odmašťování jsou (1) alkalické, (2) emulzní a (3) v rozpouštědlech [7]. V některých případech se používá kombinace chemické a mechanické předúpravy povrchu. Například ultrazvukové odmašťování využívá vysokofrekvenční mechanické vibrace o frekvenci 20–45 kHz v kombinaci s chemickým rozpouštědlem o teplotě v rozmezí 65–85 $^{o}$C [59].

### Alkalické odmašťování

Jedná se o nejrozšířenější způsob průmyslového odmašťování, který spočívá v koloidně chemických procesech, tj. v emulgaci a dispergaci nečistot, dále ve zmýdelnění některých mastnot a v zabránění opětovného usazení nečistot na kovovém povrchu. Provádí se postřikem, ponořením nebo ultrazvukovými metodami za zvýšených teplot (50–95 $^{o}$C) [59]. Provozní teplota je velmi důležitá, při nižších teplotách nedochází k dokonalému odstranění nečistot z povrchu. Doba ponoření se pohybuje od 1–20 minut v závislosti na míře znečištění povrchu, koncentraci a typu použité chemikálie. Během ponoru je důležité odstraňovat v průběhu odmaštění nečistoty, které plavou na hladině.

Starší alkalické odmašťovací lázně obsahovaly nejčastěji hydroxid sodný, fosforečnan sodný a křemičitan sodný. Dnes jsou tyto směsi obohacovány povrchově aktivními látkami tzv. tenzidy umožňujícími lepší smáčivost povrchu a alkalické složky byly nahrazeny boritany a polyfosfáty. Při tvorbě nových odmašťovacích přípravků se klade důraz na používání účinných, nejlépe nepěnivých a snadno odbouratelných tenzidů. Zintenzivnit a zlepšit účinek odmašťovací lázně v alkalických roztocích lze také elektrolytickým čištěním [53]. Tento způsob odmašťovaní je vhodný pro odmašťování např. hliníku, cínu a zinku. Na trhu je v současnosti celá řada přípravků určena pro odmašťování železných i neželezných kovů např. STAR MDN, SurTec, Rogal apod. Pro experimentální účely se často používá i odmaštění pomocí ethanolu či isopropylalkoholu.

### Emulzní odmašťování

Odmašťovací emulze používá organická rozpouštědla (oleje), která obsahují určité množství organických emulgátorů (mýdla) a alkálii udržující mírnou alkalitu. Aplikace je nejčastěji ponorem nebo postřikem. Jejich výhodou je vysoká účinnost procesu za pokojové teploty. Nevýhodou je pak nestabilita emulzí a problémy spojené s likvidací použitých emulzí a oplachových vod [48].

**Odmašťování v organických rozpouštědlech**

Odmašťování v organických rozpouštědlech je nejméně finančně náročný způsob odmašťování. Mezi organická rozpouštědla se řadí např. technický benzín a petrolej, které jsou hořlavé a používají se pouze pro ruční čištění. Nevýhodou odmašťování v organických rozpouštědlech je nemožnost odstraňovat heteropolární nečistoty (např. anorganické soli, pot apod.) a jejich velmi obtížná ekologická likvidace. Nejčastěji se používají rozpouštědla z řady chlorovaných uhlovodíků, trichlorethylen a perchlorethylen. Tato rozpouštědla mají velkou rozpouštěcí schopnost tuků a olejů. Mezi jejich výhody patří nehořlavost, nenapadají kov a jsou poměrně stálá. Kvůli jejich toxicitě se používají výhradně v uzavřeném prostředí. Mohou se také rozkládat světlem a teplem, čímž dochází ke vzniku chlorovodíku nebo případně jedovatého fosgenu, který způsobuje korozi součástí. Proto je u těchto rozpouštědel nutná pravidelná kontrola pH a přídavky tzv. stabilizátorů rozkladu. Po znečištění mastnotami se dají regenerovat a to oddělením vody nebo destilací. Tato rozpouštědla se dají aplikovat ponorem, nástřikem nebo odmašťováním v parách. Často se používá kombinace uvedených způsobů aplikace [48].

## Moření

Moření je chemický proces, při kterém dochází k odstranění přírodní oxidické vrstvy, korozních produktů, naleptání a zdrsnění povrchů kovů, k aktivaci před dalšími technologickými operacemi a k odstranění zmetkových povrchových úprav (např. povlaky Zn a Cr). Kromě nečistot dochází během procesu moření k rozpouštění i samotného kovu a nežádoucímu vnikání vodíku a rozpouštěných solí do povrchu součásti. K moření se používají zředěné kyseliny (kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná) anebo hydroxidy (hydroxid sodný, hydroxid draselný). Kyselina dusičná a fluorovodíková se pak používají obvykle ve směsích s dalšími kyselinami. Kromě kyselin se do mořících lázní přidávají inhibitory a pěnové povrchově aktivní látky, jejichž úkolem je zrovnoměrnit proces moření, zabránit přemoření základního kovu a snížit množství emisí z mořících lázní. Samotný proces probíhá v řádu několika sekund až minut. Doba moření je závislá na chemickém složení základního materiálu, druhu a koncentraci mořícího prostředku a pracovní teplotě [48].

Při moření hliníku v roztoku $H_2O$ + 20% $H_2SO_4$ je potřebný ohřev mořící lázně na 50–70 $^{o}$C. Ke zvýšení rychlosti moření přispívá pohyb lázně např. probublávání nebo vibrace mořených dílů. Po moření je důležitý důkladný oplach, který odstraní zbytky mořící lázně z povrchu součásti a zabrání kontaminaci dalších lázní [47].

## Vyjasnění (dezoxidace) povrchu

Pokud legující prvky (měď, nikl, mangan, křemík aj.) a nečistoty (např. povlak fosfátu) nejsou rozpuštěny během procesu moření, dochází po této operaci na povrchu součástí k tvorbě tmavé, lehce stíratelné vrstvy. Tuto vrstvu je nutné před anodickou oxidací zcela odstranit. Dříve používaná 5% kyselina dusičná se dnes z ekologických důvodů nahrazuje prostředky neobsahující dusičnany. V praxi se používá např. zředěná kyselina sírová s přídavky různých aditiv pro hliník. V případě hořčíku lze použít např. 50% kyselinu fluorovodíkovou. Lázeň nejčastěji pracuje za zvýšených teplot po dobu několika minut. Po vyjasnění musí být povrch čistý, světlý a smáčivý [48, 60].

## Oplach

Mezi většinu technologických operací se zařazuje průtočný, studený oplach, nejlépe vícestupňový ve vodě zbavené minerálů, které by mohly ucpávat póry. Účelem oplachování je odstranění nežádoucích zbytků lázní (chemikálií) po předcházejících operacích, které zůstaly na povrchu nebo v dutinách součásti. Nežádoucí zbytky by mohly kontaminovat popř. zřeďovat následující lázeň nebo ovlivnit tvorbu a vlastnosti anodizované vrstvy. Po samotné anodické oxidaci se doporučuje dobu oplachu prodloužit, aby byla veškerá kyselina z pórů řádně odstraněna popř. použití intenzivnějšího oplachu pomocí trysek, je také žádoucí. Příznivý vliv má oplach v demineralizované vodě [61].

Nádrže pro oplach bývají vyrobeny nejčastěji z PVC, PP nebo korozivzdorné oceli [58]. Z důvodu kvalitní cirkulace vody je přívod čisté vody umístěn u dna nádrže a přepad u hladiny. Nádrže bývají vybaveny mícháním. Znečištěná oplachová voda je neutralizována v neutralizační stanici a opět použita v procesu. Důležitá je rovněž kontrola tvrdosti vody.

## 3.5.2 Anodická oxidace

Při samotném procesu anodizace dochází na povrchu materiálu k tvorbě umělé oxidické vrstvy. Vlastnosti vrstvy, tj. tloušťka, porozita, otěruvzdornost a tvrdost závisí na použitém typu zdroje, teplotě lázně, druhu elektrolytu a proudové hustotě. Parametry anodizace pro hliník, hořčík a zinek se značně liší a jejich základní v technické praxi využívané metody jsou uvedeny v kapitole 2.1 [5].

Vana se opět vyrábí nejčastěji z vyztuženého PVC, PP či nerezové oceli. Pokud je jako konstrukční materiál použit elektricky vodivý materiál (kov), slouží stěny nádoby jako katoda. V tomto případě je však důležité dbát na vzdálenost umístění výrobku od stěn nádoby, aby nedošlo k nežádoucímu zkratu. Nevýhodou použití kovového materiálu je také nerovnoměrnost toku proudu, který se projevuje vznikem rozdílné tloušťky vrstvy oxidu na povrchu základního materiálu s rozdílnou barevností. Další nevýhodou je pak udržení správného poměru anody a katody. Obecně platí, že použití nevodivých materiálů je mnohem výhodnější z hlediska možnosti kombinace katodových materiálů a větší variability [58, 47]. V současnosti se také využívá van vybavenými ultrazvukem. Účelem ultrazvuku není jen uvolňování nečistot během předúpravy, ale také uvolňuje bubliny z rozhraní elektrolyt-vrstva a urychluje tím rozpouštění kompaktní vrstvy, což vede k rychlejšímu růstu vrstvy [62]. Vana pak bývá vybavena chlazením, vyhříváním, mícháním, senzory teploty a hladiny, pH metrem, elektrickým zdrojem a katodami.

## Katody

Jako materiál katod se volí nejčastěji hliník, olovo nebo nerezová ocel. Obecně platí, že materiál katody by měl být shodný s materiálem anodizované součásti. Při anodizaci hliníku a jeho slitin je výhodné používat jako katodu hliník 6063 T6 (6061) z důvodu lepší elektrické vodivosti a snížení energetických požadavků na proces anodizace. Bylo zjištěno, že poměr mezi katodou a anodou pro anodickou oxidaci hliníku by měl být 1 : 3. Nevýhodou hliníku oproti olovu je jeho rychlejší rozpouštění v lázni, uvádí se asi 1 mm/rok. Poloha katod v lázni je také velmi důležitá. Nejčastěji bývají umístěny po stranách nádrže v dostatečné vzdálenosti od anodizované součásti (tzn. anody). Doporučená pracovní hloubka katod je o něco větší než pracovní hloubka součásti anody. Hloubka katod v nádrži by neměla přesáhnout (v řádu jednotek centimetrů) pracovní hloubku anodizovaného dílce, protože by mohlo dojít k nadměrnému a nerovnoměrnému růstu oxidické vrstvy, zkratu či nadměrnému přehřátí lázně. Katody mají nejčastěji tvar

desky, tyče, plechu nebo libovolně jiný (dle tvaru anodizované součásti) a jejich doporučená tloušťka je 3,18 mm [47].

## Držák anodizované součásti

Hlavní funkcí držáku je přenos elektrického proudu na anodizované dílce. Zároveň však musí být odolný vůči míchání (tj. udržet mechanickou stabilitu), žáru a korozi. Nejběžnější materiál pro držák anody je hliník nebo titan. Pro anodizaci hliníku a jeho slitin je rovněž výhodné používat stejný materiál držáku jako je anodizovaná součást [47].

Použití Al slitiny 6061 T6 jako konstrukčního materiálu držáku a anodizované součásti např. 2024 Al se nedoporučuje, protože větší elektrická vodivost Al 6061 T6 způsobí, že se nedosáhne požadované tloušťky oxidické vrstvy na dané součásti 2024 Al. Je důležité mít na paměti, že část držáku, která bude ponořena v lázni, bude během procesu anodizována a bude se na ni rovněž vytvářet vrstva na bázi $Al_2O_3$, která musí být pro další anodizaci odstraněna (moření, vyjasnění). Z toho důvodu je výhodnější používat titanové držáky, které jsou sice dražší, ale nevyžadují odstraňování oxidické vrstvy a nejsou tak náchylné na chemikálie v lázni jako ty hliníkové. Pro tyto účely se rovněž doporučuje používat komerčně čistý titan. Titanové držáky nejsou ale vhodné pro nízkoteplotní anodizaci, kde jsou kladeny vysoké požadavky na vysoké napětí. Nízká elektrická vodivost titanu způsobuje nežádoucí zahřívání držáku a může tak dojít k lokálnímu zvýšení teploty a destrukci (spálení) vytvářené oxidické vrstvy [47].

## Typ elektrického zdroje

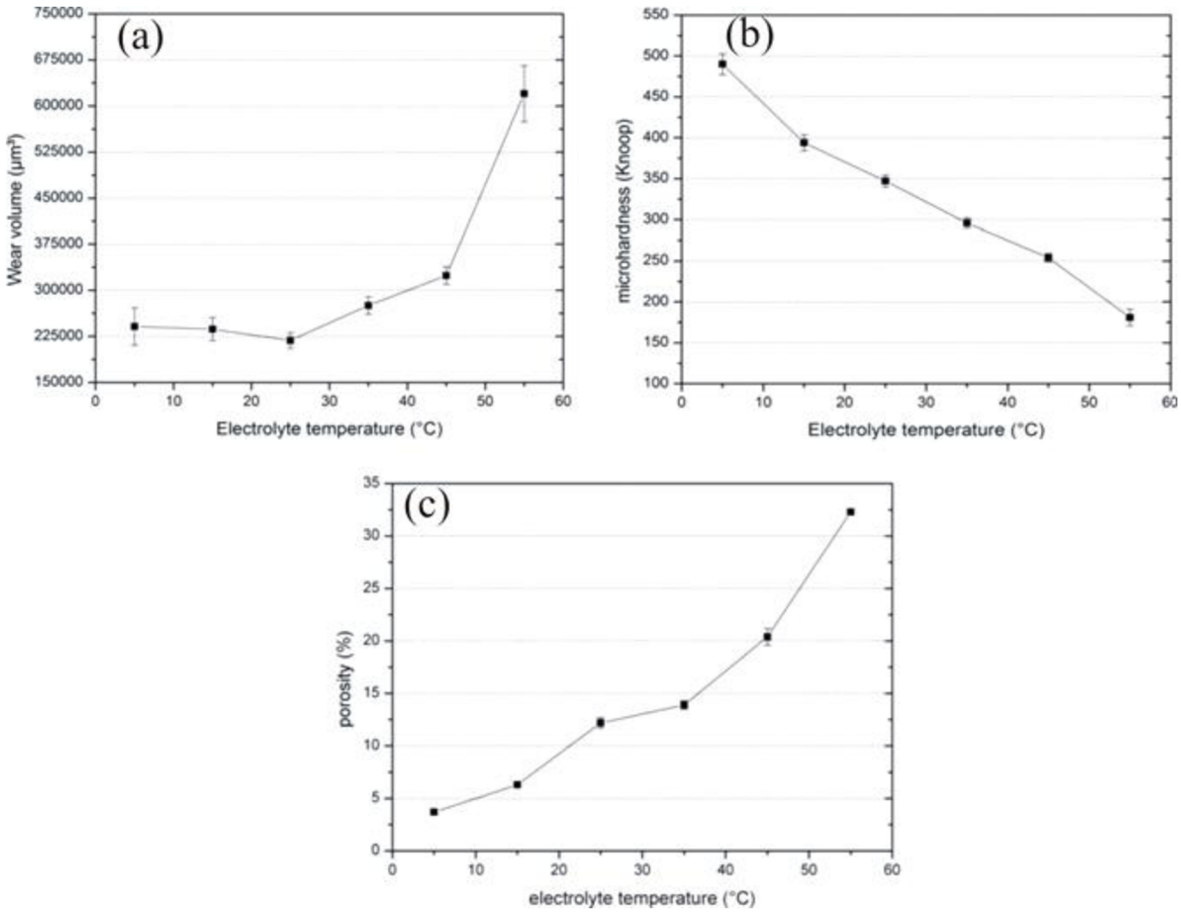
Podle druhu použitého proudu lze proces rozdělit na anodizaci stejnosměrným, střídavým a pulsujícím proudem.

Použitím střídavého proudu vzniká méně kvalitní tenká vrstva oxidu, která je relativně houževnatá a v důsledku cyklického zatěžování není tak náchylná na praskání. Tento typ použitého proudu našel uplatnění ve šperkařství [5].

V technické praxi se nejvíce využívá stejnosměrný proud. Průchodem stejnosměrného proudu materiálem dochází ke vzniku silné a relativně tvrdé oxidické vrstvy. V poslední době s rozvojem nanotechnologií a požadavkem na snižování energií se často využívá pulsního proudu obdélníkového charakteru. Tento druh proudu se používá v případě, kdy je požadována vysoká proudová hustota nebo v případě anodizace součástí s vyšší koncentrací mědi a křemíku [63, 64].

## Teplota elektrolytické lázně

Teplota lázně je důležitým parametrem ovlivňujícím vlastnosti oxidické vrstvy a musí být pečlivě nastavena/kontrolována. V celém objemu lázně musí regulační systém udržet teplotu s přesností ±1 $^{o}$C, protože během procesu anodizace je vytvářeno značné množství tepla. Lázeň může být promíchávána buď pomocí stlačeného vzduchu, nebo v poslední době se spíše používá rozstřikovačů kyseliny, které jsou umístěny na dně nádoby a poskytují lepší cirkulaci kyseliny a regulaci teploty [19]. Vliv teploty na objem opotřebení, tvrdost a porozitu anodicky vytvářené vrstvy na 99,5% Al jsou znázorněny na obr. 20a, b, c [65]. Vliv teploty elektrolytu na vlastnosti vrstvy jsou uvedeny v tab. 10.




*Obr. 20 Vliv teploty elektrolytu na (a) otěruvzdornost, (b) mikrotvrdost a (c) porozitu anodizované vrstvy;*
*Electrolyte temperature – teplota elektrolytu, wear volume – objem opotřebení, microhardness – mikrotvrdost, porosity – porozita.*

## 3.5.3 Dokončovací úpravy

### 3.5.3.1 Barvení

Výhodou anodicky vytvářených vrstev je možnost zabarvovat je na řadu světlem stálých, atmosférickým vlivům odolných odstínů. Barevný vzhled získá oxidická vrstva buď přímo v průběhu procesu anodizace tzv. integrální barvení, nebo v rámci dokončovacích operací, při kterých je požadované barvivo usazováno do pórů oxidické vrstvy adsorpčním, elektrolytickým barvením nebo jejich kombinací, kde je následně v těchto pórech uzavřeno procesem utěsnění. Během barvení je důležitá kontrola pH barvící lázně a její teplota. Obecně by se hodnota pH měla pohybovat v rozmezí 4–6 a teplota by měla být regulovatelná s přesností ± 2 $^{o}$C [5, 47].

Pro konstrukci nádrže se doporučuje použít PP nebo PE. Podobně jako u předchozích lázní je nutné promíchávání barvícího roztoku [58]. Na trhu jsou k dostání již hotové přípravky pro barvení hliníku, hořčíku a jejich slitin s přiloženými podrobnými instrukcemi o pH lázně, teplotě a době barvení.

## Druhy barvení

**(i) Integrální**

Označuje se také jako jednostupňový proces, který může probíhat ve speciálních elektrolytech obsahujících požadované doprovodné prvky. Po uložení těchto prvků v oxidické vrstvě ve formě barevného oxidu vytváří požadovanou intenzitu barvy a její odstín. Dosahuje se nejčastěji tak na světle stálých odstínů, viz obr. 21a [5].

**(ii) Elektrolytické**

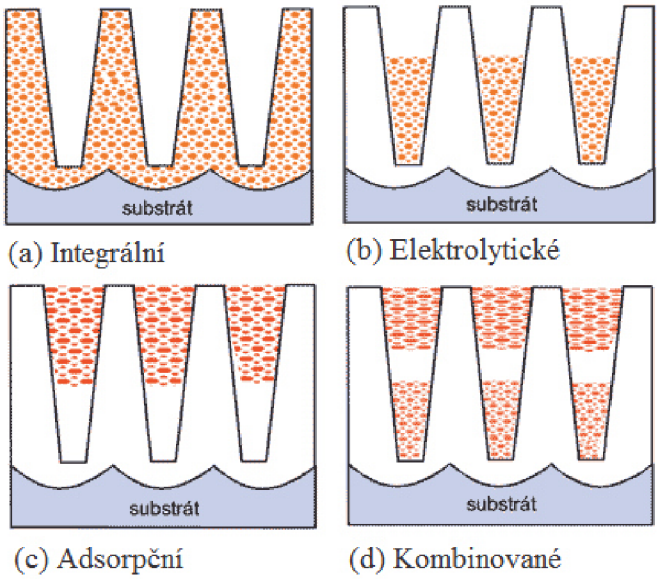
Jedna z běžně používaných metod barvení využívající porozity vrstvy oxidu. Dobře opláchnutý výrobek s oxidickou vrstvou je ponořen do alkalické lázně, do níž je přiveden střídavý proud, který rozkládá alkalické soli (cín, nikl) na ionty. Vzniklé ionty se v důsledku probíhajících chemických reakcí vylučují v pórech vytvořené vrstvy oxidu, viz obr. 21b. Odstín barvy je dán použitou sloučeninou kovu a elektrickými parametry pro jeho vylučování [soli cínu → světle bronzové až černé zabarvení, soli niklu → světle bronzové až černé (se zeleným nádechem), soli selenu → červené odstíny]. Zabarvení jsou na světle stabilní a odolná vůči povětrnostním vlivům i zvýšeným teplotám [5, 66].

**(iii) Adsorpční**

Stejně jako elektrolytické barvení využívá porozitu vrstvy, ale na rozdíl od výše uvedené metody se uskutečňuje bez přítomnosti proudu v roztocích anorganických nebo organických solí. Barvivo musí vniknout co nejhlouběji do pórovité struktury vrstvy a ukotvit se v pórech adhezivními i chemickými vazebnými silami, viz obr. 21c. Organická barviva nejsou odolná vůči UV záření a jsou vhodná pro vnitřní použití. Sytějšího odstínu barvy lze dosáhnout u anodizovaných vrstev se zvýšenou porozitou a tloušťkou, také delším časem barvení a vyšší koncentrací barviva v lázni. Podstatný vliv na odstín vrstvy má také teplota lázně i její pH [5].

**(iv) Kombinované**

Po předchozím elektrolytickém barvení je provedeno přebarvení adsorpčním způsobem, viz obr. 21d [5].




*Obr. 21 Schéma jednotlivých metod barvení.*

### 3.5.3.2 Utěsnění (sealing)

Utěsnění je závěrečnou operací technologického postupu procesu anodizace, kde dochází k uzavření porézní vrstvy a tím k dosažení požadované korozní odolnosti a mechanických vlastností. U barevných vrstev se utěsněním také zabrání vymývání barviva a zlepší se odolnost vrstvy vůči degradaci světlem [67]. V uplynulých desetiletí byly vyvinuty různé utěsňovací techniky a nové procesy jsou stále vyvíjeny či ty stávající zdokonalovány. Pro každou z metod anodické oxidace je výhodnější použít jiný typ procesu utěsnění v závislosti na požadovaných výsledných vlastnostech [68]. Metody utěsňování lze rozdělit na fyzikální a chemické. Chemické rozdělujeme dále na metody způsobující hydrataci vrstvy oxidu a na metody vyplňující vzniklé póry kovovými solemi [5].

Nerezová nebo nízkouhlíková ocel jsou doporučovány jako konstrukční materiál pro utěsňovací nádrž. Nezbytnou součástí procesu utěsnění je měření pH, teploty, času a dostatečné promíchávání lázně [47].

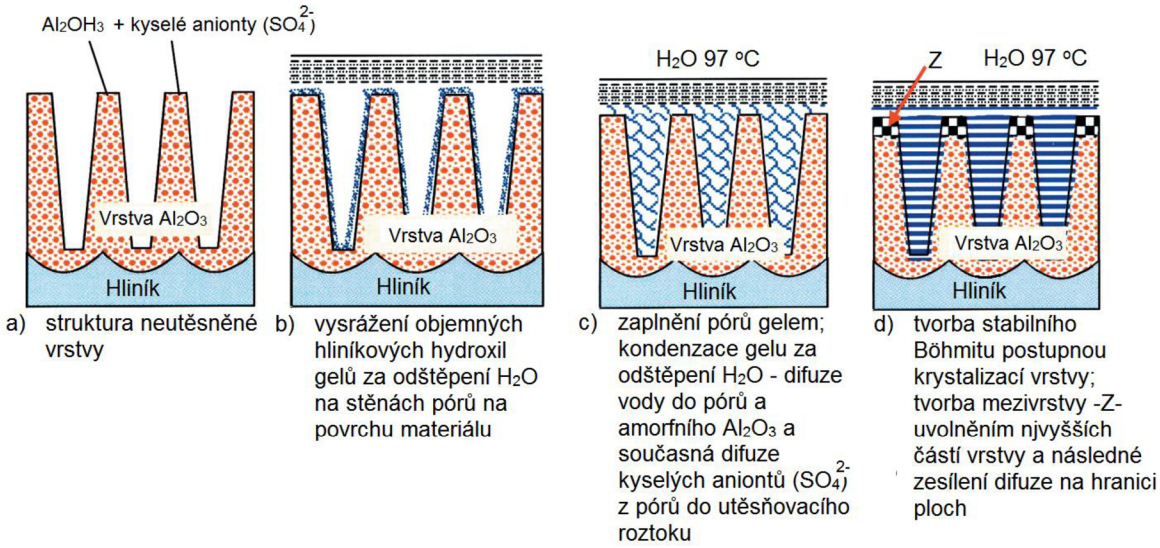
U hliníku a jeho slitin jsou v průmyslové praxi nejpoužívanější techniky utěsnění v horké vodě, páře, dichromanu sodném a nikl acetátu. Obecně rozeznáváme čtyři základní metody pro utěsnění oxidické vrstvy vytvořené anodickou oxidací hliníku a jeho slitin, viz tab. 14 [5]:

(a) utěsnění v horké deionizované vodě při minimálně 97 $^{o}$C (metoda Sealing za horka) obr. 22,
(b) utěsnění v roztocích kovových solí (metoda Sealing za horka s roztoky kovových solí),
(c) sealing za nízkých teplot (pracovní teplota 82–88 $^{o}$C),
(d) utěsnění v roztocích kovových solí při teplotě od 28–32 $^{o}$C (Sealing za studena).

*Tab. 14 Všeobecné parametry utěsňovací lázně.*

| Metoda | Teplota [$^{o}$C] | Doba expozice [min/mm] | pH |
|---|---|---|---|
| **(a) Sealing za horka** | ≥ 97 | 3 | 5,6–6 |
| **(b) Sealing za horka s roztoky kovových solí** | > 96 | 3 | 5,6–6 |
| **(c) Sealing za nízkých teplot** | 82–88 | 3 | 5,6–6 |
| **(d) Sealing za studena** | 28–32 | 0,8–1,2 | 5,5–6,5 |

Utěsnění lze provádět ponorem za tepla (obr. 22) nebo za studena. Při utěsnění za tepla je porézní vrstva oxidu uzavřena hydratací oxidu hlinitého a mění se na böhmit ($Al_2O_3 . H_2O$). Utěsněním za studena na rozdíl od utěsnění za tepla nedochází k hydrataci anodizované vrstvy, ale k vyplnění porézní vrstvy solemi niklu, hliníku apod. Výhodou utěsnění za studena je nízká energetická náročnost procesu. Nevýhodou jsou naopak vysoké nároky na chemikálie a nutnost ekologické likvidace niklu z odpadních vod [5].




*Obr. 22 Schéma utěsnění v horké vodě při 97 °C – dle W. Hübnera.*

U hořčíku a jeho slitin se nejčastěji používá utěsnění pomocí ponoření součástí do solí fosfátů, silikátů, křemičitanů nebo boritanů. V poslední době je u těchto slitin využíván tzv. E-povlak (elektrolytický/elektroforetický povlak) nebo bezproudý chemický E-povlak [1].

U zinku a jeho slitin se používá nejčastěji utěsnění v horkém 10% roztoku křemičitanu sodného [29].

## 3.6 Vady ve vrstvě vytvářené anodickou oxidací

### 3.6.1 Nevhodná volba základního materiálu

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.4, ne každá slitina je vhodná pro technologii anodické oxidace. Pro nejlepší vzhledové požadavky vyhovují materiály tvářené nejvyšší čistoty např. 99,999 % Al. Pro vysokou kvalitu oxidické vrstvy vyhovuje hliník s obsahem do 0,5 % přísad. I při dodržení chemického složení anodizovaného materiálu se mohou vyskytovat vady, které pochází z procesu zpracování v hutích nebo při strojním opracování a následné mechanické úpravě povrchu. Nevhodnost materiálu pro anodizaci se projeví až po operacích moření a vyjasnění [49]. Z hlediska mikrostruktury je nejčastěji se vyskytující vadou hrubozrná povrchová vrstva a intermetalické fáze vyloučené v řetězcích. Odlitky jsou méně vhodné pro anodickou oxidaci než tvářené materiály, protože obsahují slévárenské vady, které mají negativní vliv na tvorbu oxidické vrstvy.

### 3.6.2 Technologické vady

Vady vznikající ve většině případů v důsledku nedodržení technologických parametrů jednotlivých operací, se projeví zpravidla až po vybarvení součásti a mají za následek nepatřičný výsledný vzhled součásti. Anodická oxidace je technologie velmi jednoduchá, ale na druhou stranu velmi náročná na technologickou kázeň. Nevhodně vytvořenou vrstvu lze snadno odstranit mořením a opakováním procesu ji nahradit vrstvou novou, ale ne vždy je to možné [49]. U technologie anodické oxidace je důležitá i doba oplachu vrstvy, která má být minimálně tak dlouhá jako byla samotná operace anodické oxidace. Lázně jednotlivých předúprav povrchu vyžadují pravidelnou výměnu z důvodu zamezení kontaminace a kontrolu pH. Důležité je také dbát na to, aby nedošlo k zestárnutí anodické lázně.

#### Vady po leštění základního materiálu

Špatně zavěšená anodizovaná součást má obvykle za následek odvod leštících zplodin, čímž mohou vznikat nedoleštěná místa. Odstraňuje se vhodným zavěšením [49].

#### Přemoření povrchu základního materiálu

Při dlouhé době nebo po opakovaném moření se objevují strukturní nehomogenity materiálu (např. textura po válcování). Intenzita poškození tak nezávisí pouze na chemickém složení materiálu, ale také způsobu předchozího zpracování (válcování, protlačování apod.) [49].

#### Skvrny na povrchu

Příčinou je nejčastěji mastnota přítomná v mořící lázni nebo nečistoty v elektrolytu, dále pak místní přehřívání elektrolytu u povrchu anodizované součásti (blízkost katody), špatná předúprava povrchu, nekvalitní oplachy, či případně nedostatečné odstranění pasivační vrstvy po elektrolytickém leštění nebo elektrickém zkratu v lázni [49].

#### Absence vrstvy

Příčinou absence vrstvy na některých místech je špatné odmaštění, nevhodná volba uložení výrobku vůči katodě, mastnota (dotykem holou rukou) po moření nebo výskyt bublin plynu v uzavřených dutinách na povrchu anodizovaného materiálu. Pokud vrstva

chybí na spodní části výrobku je příčinou nedostatečná výměna vody v oplachové vaně, kde je lokálně vyšší přítomnost kyselin u dna a dochází tak odleptání vrstvy, nebo nevhodná příliš malá pracovní hloubka katod [49].

## Tenká vrstva

Důvodem vzniku tenké vrstvy je použití nízké proudové hustoty, která má být volena podle velikosti anodizované plochy součásti. Další příčinou může být i přehřátá lázeň elektrolytu (např. při nedostatečném míchání lázně, kdy dochází ke zpětnému rozpouštění vrstvy) nebo vada uchycení součásti (nedostatečná přítlačná síla upínacího kontaktu) [49].

## Změna odstínu vrstvy po barvení

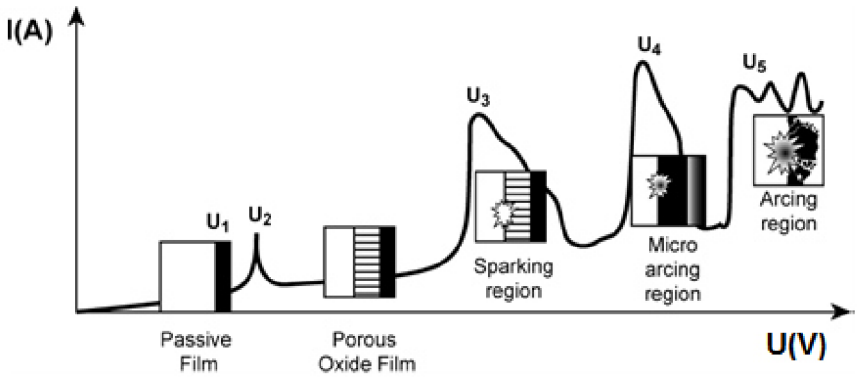
Příliš vysoká teplota barvící lázně předčasně utěsňuje póry, anodizovaná vrstva poté nedosahuje požadované sytosti. Při nedokonalém promíchávání barvící lázně může dojít k nerovnoměrnému rozložení barevného odstínu. Změna pH vybarvovací lázně z důvodu špatného oplachu součásti po anodizaci nebo málo častá výměna vybarvovací lázně má rovněž negativní vliv na kvalitu odstínu po barvení. Pokud po barvení dojde k utěsnění v demineralizované vodě, barva výrobku zreaguje s kyselým prostředím utěsňovací lázně a součást má tendenci mírně změnit barevný odstín [49].

## 3.7 Moderní trendy v anodické oxidaci

S rozvojem nanotechnologií se mezi povrchovými úpravami neželezných kovů a jejich slitin zejména Al, Mg a Ti začíná prosazovat tzv. mikroobloukova oxidace (MAO), někdy označována také jako plazmatická elektrolytická oxidace (PEO). Tato technologie je velmi příbuzná anodické oxidaci, liší se však použitým elektrolytem a pracovními podmínkami. Obecné vlastnosti MAO ve srovnání s konvenční a tvrdou anodickou oxidací hliníku a jeho slitin jsou uvedeny v tab. 15 [22]. Na obr. 23 je znázorněno schéma průběhu konvenční anodické oxidace a MAO na hořčíku [1].

*Tab. 15 Srovnání MAO procesu s konvenční a tvrdou anodickou oxidací.*

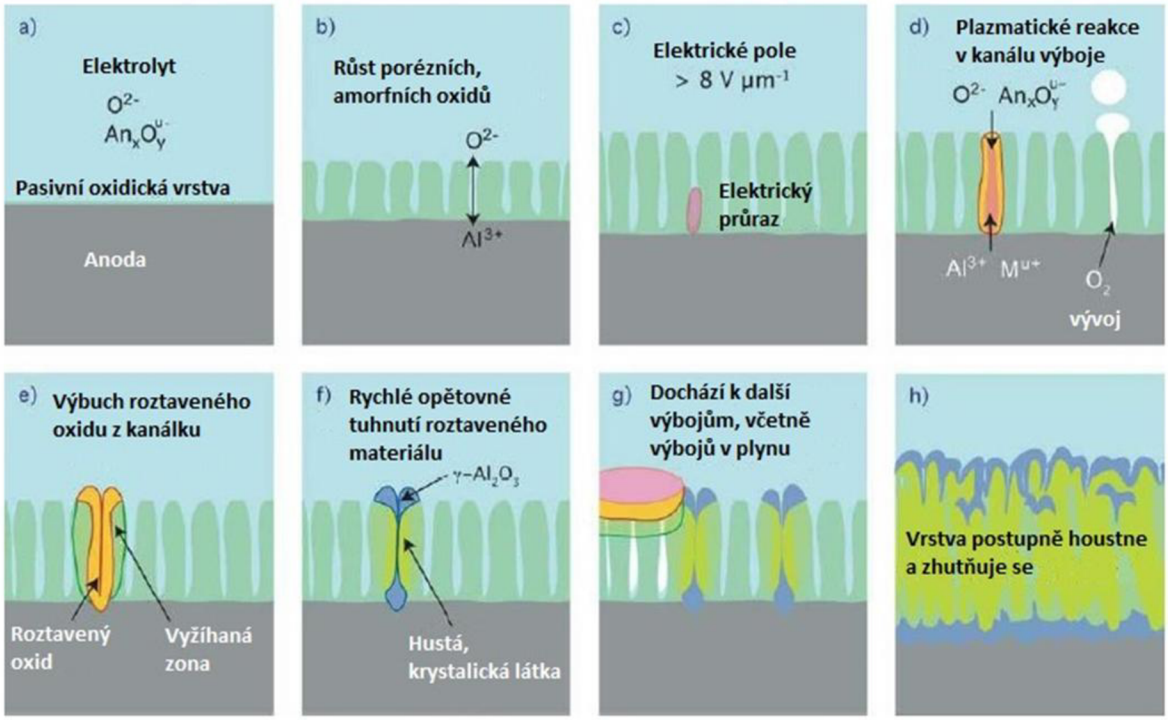
| | TYP II | TYP III | MAO |
|---|---|---|---|
| **Napětí [V]** | 10–50 | 20–120 | 150–800 |
| **Proudová hustota [A/dm$^2$]** | 0,5–2,5 | 1,5–3 | 5–20 |
| **Doba expozice [min]** | 10–60 | 30–120 | desítky minut |
| **Teplota lázně [min]** | 0–30 | < 10 | < 50 |
| **Typ elektrolytu** | kyselý | kyselý | slabě alkalický |
| **Tvrdost [HV]** | 150–300 | 300–600 | 800–2000 |
| **Tloušťka oxidické vrstvy [μm]** | 0,1–3 | 40–70 | > 200 |
| **Struktura (složení) vrstvy** | amorfní | amorfní | amorfní a nanokrystalický |
| **Odolnost proti opotřebení** | nízká | vysoká | velmi vysoká |
| **Odolnost proti korozi** | nízká | střední | vysoká |
| **Porozita** | vysoká | vysoká | nízká |
| **Elektrický izolant** | nízká | střední | vysoká |
| **Ztráta únavy** | nízká | vysoká (až 47 %) | střední (až 23 %) |
| **Ekologický dopad** | ano | ano | minimální |




*Obr. 23 Schéma voltampérové charakteristiky hořčíku;*
*Passive Film – pasivační vrstva, Porous Oxide Film – porézní oxidická vrstva, Sparking region – oblast jiskřící anodické oxidace, Micro arcing region – oblast mikroobloukové anodické oxidace, Arcing region – oblast obloukové anodické oxidace.*

Mikroobloukova oxidace byla poprvé pozorována vědci asi před 40 lety v bývalém Sovětském svazu. MAO proces byl vyvíjen pro vojenské účely a postupně byl rozšířen mezi vědci po celém světě. MAO technologie přitahuje stále více pozornosti jak z akademického prostředí, tak i z mnoha průmyslových odvětví. Proces je šetrnější k životnímu prostředí než konvenční proces anodizace Al, Mg, Ti a jejich slitin [1]. MAO je slibná povrchová úprava Mg a jeho slitin v oblasti ortopedických aplikací, kde je snaha o vytvoření biologicky odbouratelného materiálu. Nevýhodou Mg a jeho slitin je jeho rychlá počáteční degradace v lidském těle, která vede k předčasné ztrátě mechanických vlastností. Povrchová úprava je efektivní způsob, jak oddálit degradaci základního materiálu. Zároveň pokud vrstvu dopujeme např. Ca-P, dochází během degradace implantátu k indukci hojení kostní tkáně [69, 70].

Mechanismus vzniku oxidické vrstvy mikroobloukovou oxidací je komplikovaný, protože vyžaduje pochopení několika elektrochemických, chemických a chemicko-tepelných reakcí. Podstatou metody je vytváření mikroplazmových výbojů průchodem elektrického proudu na rozhraní kov-elektrolyt, viz obr. 24. Mezi charakteristiky vzniklé vrstvy patří vysoká tvrdost, odolnost proti korozi, pevnost při cyklickém namáhání a výborné elektro-izolační vlastnosti. Velkou výhodou dané technologie je zpracování tvarově složitých součástí, protože vrstva se vylučuje rovnoměrně i v dutinách a otvorech. Vytvořené oxidické vrstvy dosahují tloušťky 5–100 μm, dle použitých pracovních podmínek. Porozita vrstvy se pohybuje v rozmezí 5–50 %. Výsledkem procesu je tak zhutněná a homogenní oxidická vrstva [46].



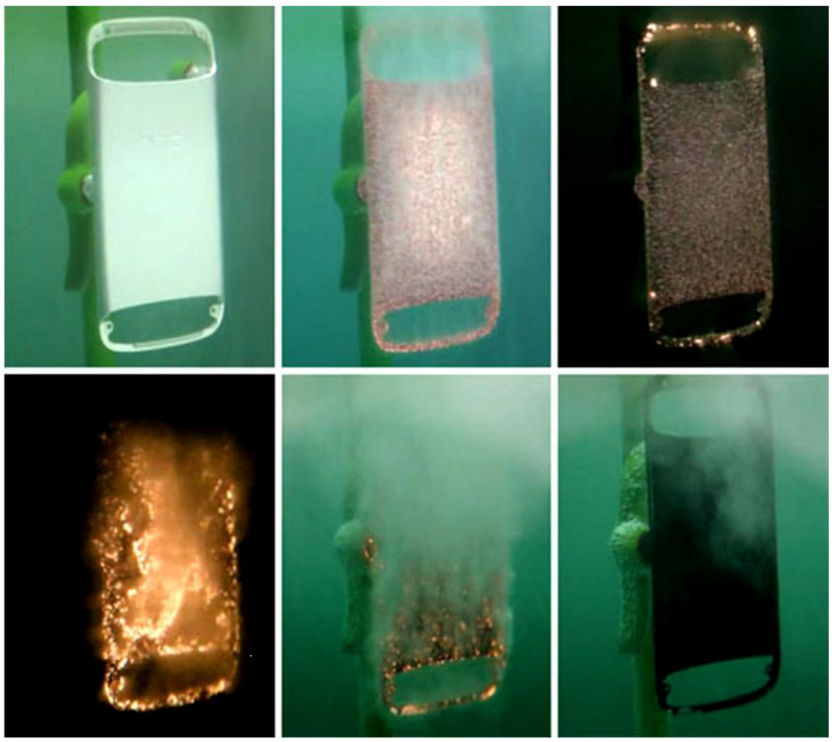

*Obr. 24 Schéma procesu mikroobloukové anodické oxidace (MAO) na hliníkovém substrátu.*

Tato technologie využívá vysokonapěťové zdroje proudu s frekvencí 50 Hz s maximálním výstupním proudem 25 A. Zdroj je dostačující pro vanu s lázní o objemu cca 25 l. Konstrukce van je podobná jako u běžné anodické oxidace. Z důvodu použití velkého elektrického odporu se lázeň ohřívá, proto musí být dostatečně chlazena. V tomto případě se nejčastěji používá kombinace rozstřikovačů a čerpadla namísto stlačeného vzduchu. Elektrolyty jsou na bázi silných zásad. V tab. 16 jsou uvedeny nejčastěji

používané lázně a na obr. 25 je znázorněn průběh procesu mikroobloukové anodické oxidace na krytu mobilního telefonu HTC One S [46].

*Tab. 16 Metody mikroobloukové anodické oxidace.*

| Lázeň | Složení lázně | Koncentrace [g/l] | Proudová hustota [A/dm$^2$] | Doba expozice [min] | Tloušťka vrstvy [µm] |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | $Na_2SiO_3$ | 10 | 8 | 25 | 49 |
| | NaOH | 1 | | | |
| | $Na_2WO_4$ | 6 | | | |
| | $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$ | 1 | | | |
| **2** | KOH | 8 | 1,5 | 12 | 47,5 |
| | $Na_2SiO_3$ | 10 | | | |
| | Destilovaná voda | | | | |



*Obr. 25 Průběh procesu MAO na krytu mobilního telefonu HTC S.*

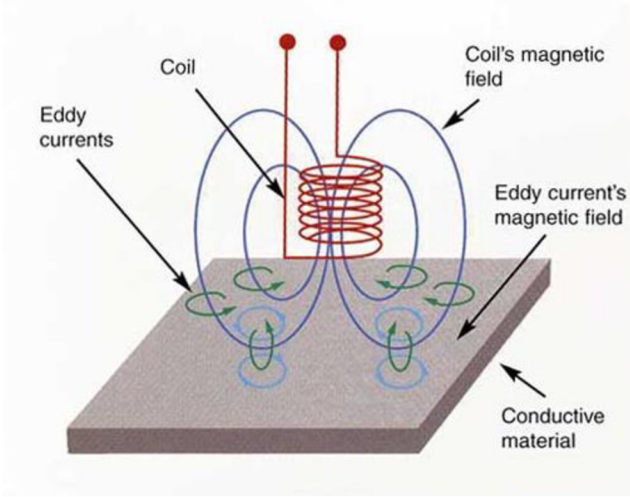
# 4. Metody hodnocení anodizovaných vrstev

Anodicky vytvořené vrstvy mají široké využití, s tím souvisí i rozdílné požadavky na jejich vlastnosti. Obecně se u vrstev vyhodnocuje drsnost, tvrdost a tloušťka vrstvy, ale dále také i otěruvzdornost, korozní odolnost, porozita apod.

## 4.1 Měření tloušťky anodicky vytvořené vrstvy

Tloušťka vrstvy je jedním ze základních parametrů, které ovlivňují korozní odolnost a životnost součásti. Lze ji obecně měřit nedestruktivně pomocí tloušťkoměrů nebo destruktivně pomocí metalografie, světelné mikroskopie a obrazové analýzy. V dnešní současnosti se nejčastěji v průmyslové praxi využívá nedestruktivní metoda tzv. vířivých proudů.

Metodou vířivých proudů (obr. 26) lze měřit tloušťku elektricky nevodivých vrstev a povlaků (laky, nátěry atd.) vytvořených na elektricky vodivém, nemagnetickém kovovém podkladu (např. hliník, hořčík, měď, zinek aj.). Metoda je přesná na velkých, tvarově jednoduchých plochách, nikoli však u tvarově složitých součástí. Měření vrstev vytvořených anodickou oxidací je specifikované v normě ČSN EN ISO 2360 (Nevodivé povlaky na nemagnetických elektricky vodivých podkladech – Měření tloušťky povlaku – Metoda vířivých proudů využívající změn amplitudy. Princip metody spočívá v rozdílnosti vodivosti vrstvy a základního materiálu. Podstata metody je založena ve zpětném vyhodnocování působení vířivých proudů vybuzených v nemagnetickém kovovém podkladu [71]. Měřící sonda obsahuje cívku bez jádra napájenou střídavým proudem o vysoké frekvenci. Kolem cívky se poté vytváří elektromagnetické pole. Pokud je v blízkosti sondy nemagnetický vodivý materiál, vznikají v něm tzv. vířivé proudy, které vytvářejí své vlastní vysokofrekvenční elektromagnetické pole opačného směru než je pole cívky, která jej vytvořila. Výsledné pole pak získáme vektorovým součtem obou polí, který je menší než původní. Změna pole je měřitelná a je vyhodnocována jako vzdálenost sondy od elektricky vodivého materiálu [72].




*Obr. 26 Schéma metody vířivých proudů;*
*Eddy currents – vířivé proudy, Coil – cívka, Conductive material – vodivý materiál, Coil's magnetic field – magnetické pole cívky, Eddy current's magnetic field – magnetické pole vířivých proudů [73].*

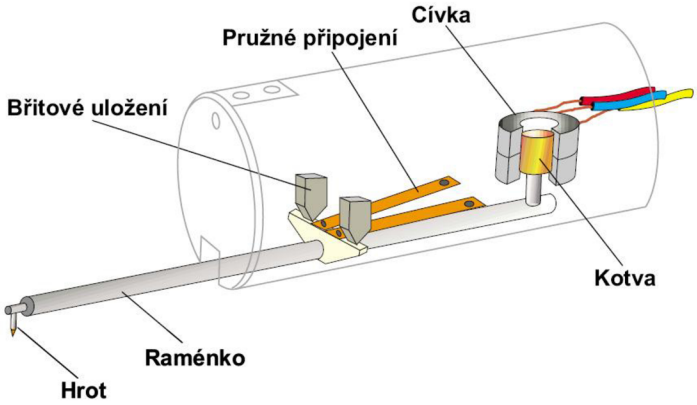
Destruktivní metody vyžadují porušení zkoušeného materiálu. Nejznámější metodou je měření tloušťky vrstev mikroskopickou metodou dle ČSN EN ISO 1463 prováděné na metalografickém výbrusu. Tloušťka vrstvy se pak měří na vyleštěném popř. naleptaném metalografickém výbrusu, ze kterého jsou pomocí světelného nebo rastrovacího elektronového mikroskopu pořízeny snímky k následnému hodnocení. V případě tenkých vrstev se často připravují řezy šikmé, protože na kolmém řezu by tloušťka vrstvy mohla být obtížně pozorovatelná [74]. Vlastní měření tloušťky vrstvy může být provedeno v několika krocích a to přímo na živém obrazu, nebo na již pořízených snímcích za použití speciálního softwaru obrazové analýzy.

## 4.2 Profilová analýza

Po mechanických anebo povrchových úpravách vznikají na povrchu materiálu nerovnosti, které jsou prostorově uspořádány (3D) a jejich hodnocení je technologicky obtížné. Běžně se proto k jejich hodnocení využívá zjednodušená metoda používající profil nerovností vzniklý v rovině řezu (2D) [75, 76].

Metody měření mikrogeometrie povrchu (nerovnost, drsnost) lze rozdělit podle toho, zda při měření dochází nebo nedochází ke kontaktu funkční části měřidla s měřeným objektem na metody (i) dotykové a (ii) bezdotykové.

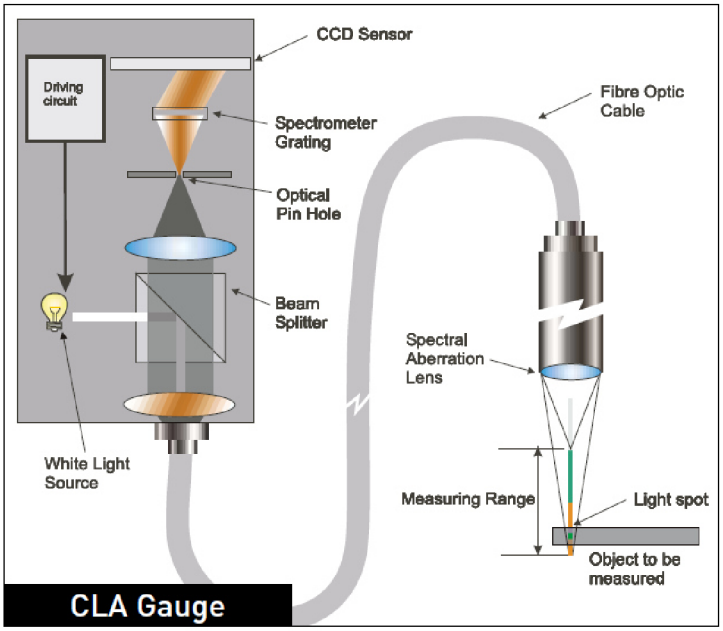
Dotykové profiloměry jsou v současnosti nejrozšířenějšími, nejuniverzálnějšími přístroji pro měření mikrogeometrie povrchu. Na trhu jsou k dostání vysoce citlivé přístroje umožňující grafický záznam povrchu a jeho převod do digitální podoby. V současnosti nejpoužívanější metodou je metoda profilová. Snímačem je dotykový diamantový hrotový přístroj s velmi malým zaoblením tzv. profilometr (obr. 27), který se skládá z mechanické a elektronické části. Mechanický signál, generovaný snímacím hrotem, který sleduje nerovnosti povrchu měřené plochy, je indukčně převáděn na elektrický signál. Elektrický signál je dále zpracováván a interpretován jako číselná hodnota zvoleného parametru struktury povrchu, případně jako grafický záznam profilu nerovností povrchu. Naměřená data vyhodnocuje buď přímo profilometr nebo jsou dále softwarově zpracována. Snímání povrchu lze provést jako absolutní (základnou je velmi přesná přímá nebo tvarová dráha snímače), nebo relativní (základnou je dráha generována kluznou (opěrnou) patkou klouzající po měřeném povrchu) [75, 76].




*Obr. 27 Schéma dotykového hrotového přístroje.*

Bezdotykové metody jsou používány nejčastěji v laboratorní a vědecké sféře. Metody nikterak nepoškozují studovaný povrch vzorku. Jedná se o metody optické využívající světelného paprsku, který se odráží nebo rozptyluje na zkoumaném povrchu

materiálu. Používanými měřícími systémy k hodnocení povrchu nerovností jsou např. laserový triangulační systém, CLA (Chromic Length Aberration) snímač (obr. 28), aj. [77].




*Obr. 28 Schéma CLA snímače;*
*Driving circuit – budící obvod, White Light Source – zdroj bílého světla, Beam Splitter – rozdělovač paprsku, Optical Pin Hole – opticky otvor, Spectrometer Gratting – mřížka spektrometru, Fibre Optic Cable – optický kabel, Spectral Abberation Lens – optika spektrální aberace, Meassuring Range – rozsah měření, Light spot – světelný bod, Object to be measured – měřený objekt.*

## 4.3 Zkouška tvrdosti dle Vickerse a Knoopa

Norma ČSN EN ISO 4516 popisuje použití zkoušek mikrotvrdosti podle Vickerse a Knoopa na kovové a jiné anorganické povlaky. Danou metodu lze použít, pokud je zapotřebí snížit zkušební zatížení pod 10 N (např. u stříkaných povlaků, anodicky vyloučených povlaků na hliníku, elektrolyticky vyloučených povlaků). Měření lze provádět kolmo k povrchu vrstvy nebo na příčném řezu [78].

Měření na příčném řezu se provádí na vyleštěném metalografickém výbrusu. Princip zkoušky spočívá ve vtlačování indentoru do zkoušeného materiálu pod velmi malým zatížením, které působí v kolmém směru po stanovenou dobu (obvykle 10 až 15 s). Po odstranění indentoru se změří pomocí mikroskopu úhlopříčky vtisku, které zůstanou v povrchu materiálu a zjistíme tak výslednou tvrdost. Měření vtisků se provádí na přístroji zvaném mikrotvrdoměr. Mikrotvrdoměry jsou buď samostatné, nebo jsou součástí metalografických mikroskopů. Uvedená norma stanovuje podmínky zatěžování (maximální zatěžující sílu, dobu zatěžování, vzájemnou polohu vtisků aj.), viz tab. 17 [78].

*Tab. 17 Všeobecný návod pro výběr zkušebních zatížení.*

| Materiál | Zkušební zatížení [N] | Podmínky zkoušky |
|---|---|---|
| **Vrstvy o tvrdosti větší než 300 HV** | 0,981 | HV0,1 nebo HK0,1 |
| **Tvrdé anodické oxidové vrstvy na hliníku** | 0,490 | HV0,05 nebo HK0,05 |
| **Materiály o tvrdosti menší než 300 HV, např. drahé kovy a jejich slitiny, a tenké povlaky obecně** | 0,245 | HV0,025 nebo HK0,025 |

Při měření mikrotvrdosti podle Vickerse je vnikajícím tělesem diamant ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem $(136\pm0,5)^{o}$. Vnikajícím tělesem podle Knoopa je kolmý jehlan se čtvercovou podstavou a diamantovou špičkou. Vrcholové úhly mezi protilehlými stěnami musí být $(172,5\pm0,3)^{o}$ a $(130\pm0,3)^{o}$ [78].

Při měření vrstev je důležité klást velký důraz na drsnost zkoušeného povrchu. Pokud je zkoušený povrch příliš drsný, může být obtížné přesně změřit úhlopříčky vtisku. To je jeden z důvodů, proč se mikrotvrdost měří nejčastěji na příčném řezu vrstvou.

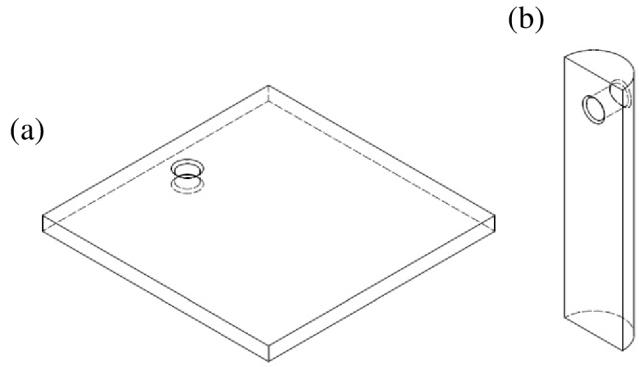
# 5. Metodická část experimentální práce

## 5.1 Výchozí materiál

Pro vlastní experimenty byly jako výchozí materiály použity (i) hliníkový plech tvářený za studena o tloušťce 3 mm a čistotě 99,99+ %, (ii) protlačovaná hořčíková tyč o průměru 12,7 mm s čistotou 99,9 % od firmy Goodfellow a (iii) protlačovaná zinková tyč o průměru 12,7 mm a čistotě 99,99+ % od společnosti Alfa Aesar.

## 5.2 Příprava výchozího materiálu

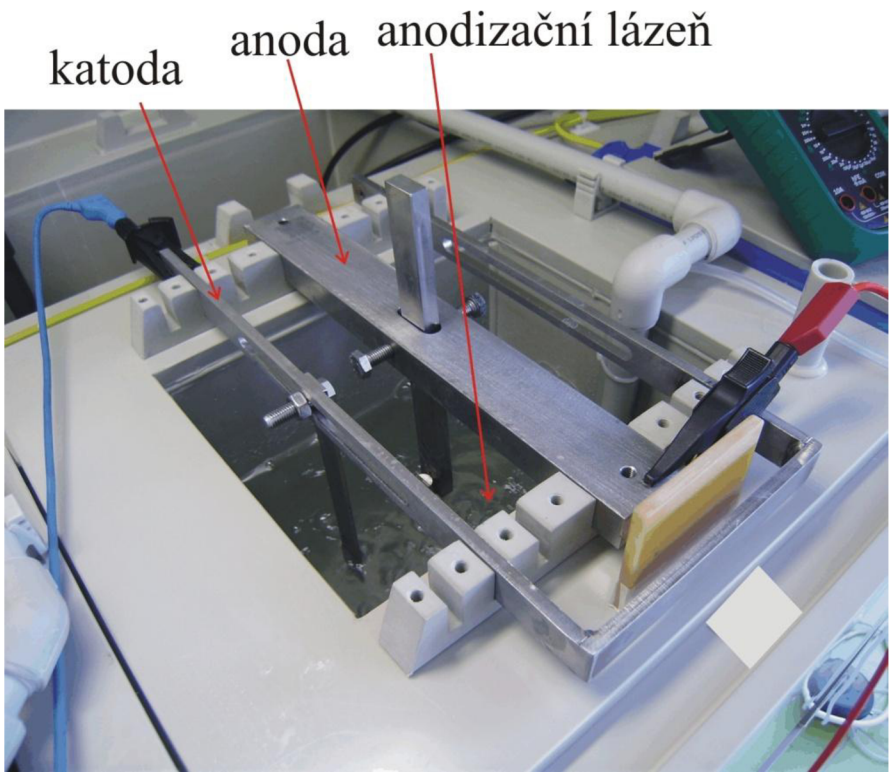
Hliníkový plech byl nařezán na rozbrušovacím stroji STRUERS Secotom-50 na rozměr vzorku 50 x 50 mm, poté byla vyvrtána do substrátu díra o průměru 4 mm, viz obr. 29a. Dále byl substrát zbroušen na brusném SiC papíře z jedné strany o zrnitosti #220 a z druhé o zrnitosti #1000. Hořčíkové a zinkové tyče byly nařezány na rozbrušovacím stroji STRUERS Secotom-50 na válečky o délce 50 mm a poté rozpůleny, viz obr. 29b. Do vzorků byla opět vyvrtaná díra o průměru 4 mm. Vzniklá obdélníková plocha byla zbroušena na brusném papíře SiC o zrnitosti #1000.




*Obr. 29 Schéma výchozích vzorků pro realizaci experimentu (a) hliníkový a (b) hořčíkový, zinkový substrát.*

## 5.3 Experimentální zařízení pro anodickou oxidaci

Anodická oxidace byla prováděna na zařízení vyvinutém pro anodickou oxidaci, obr. 30. Vana byla provzdušňována pomocí stlačeného vzduchu, který byl přiváděn na dno nádoby pomocí hadičky. Provzdušňování zajišťovalo chlazení a promíchávání lázně. Jako katoda sloužily nerezové desky, které byly před procesem zbroušeny pomocí brusného papíru o zrnitosti #1000. Držák pro upínání vzorků byl vyroben ze stejného materiálu jako katody. Jako zdroj napájení byl použit laboratorní regulovatelný stejnosměrný zdroj DC 0–60 V, 0–10 A.




*Obr. 30 Pohled na anodizační vanu vyvinutého zařízení.*

## 5.4 Předúprava materiálu pro anodickou oxidaci

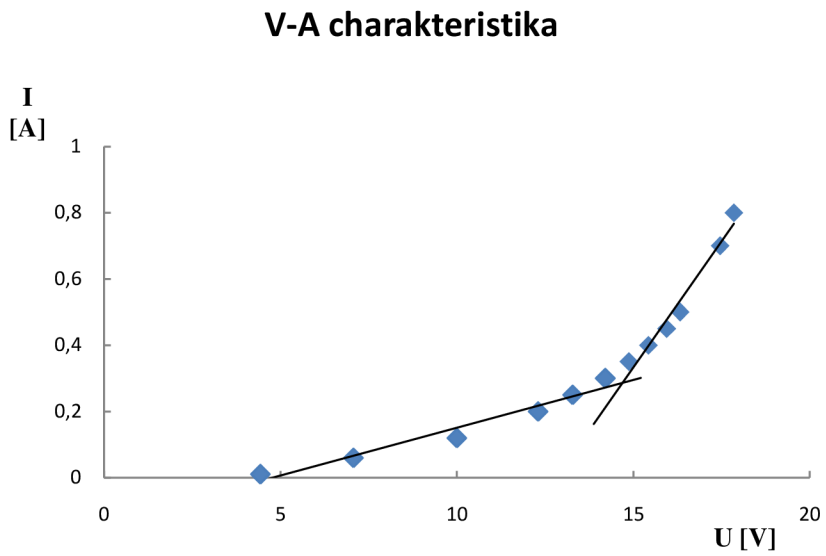
Předúprava jednotlivých materiálů byla volena na základě dostupné literatury [1, 47, 65]. Nejprve byly vzorky odmaštěny pomocí ethanolu, acetonu a poté isopropylalkoholu. Poté následovalo moření a vyjasnění. Úplný postup předúpravy jednotlivých materiálů je uveden v tab. 18.

*Tab. 18 Postup předúpravy povrchu vzorků pro jednotlivé materiály.*

| | **Al** | **Mg** | **Zn** |
|---|---|---|---|
| **Odmaštění** | ethanol<br>aceton<br>isopropylalkohol | ethanol<br>aceton<br>isopropylalkohol | ethanol<br>aceton<br>isopropylalkohol |
| **Sušení** | studený vzduch | teplý vzduch | teplý vzduch |
| **Moření** | 10% NaOH<br>21–40 °C, 60 s | 10% HF<br>60 s | 15% $HNO_3$<br>5–10 s |
| **Oplach** | destilovaná voda | ethanol | destilovaná voda<br>ethanol |
| **Vyjasnění** | $HNO_3 : H_2O$ (1 : 1)<br>60 s | 0,5% HF<br>30 s | - |
| **Oplach** | destilovaná voda | ethanol | ethanol<br>destilovaná voda |
| **Sušení** | studený vzduch | studený vzduch | studený vzduch |

## 5.5 Proces anodické oxidace

Anodická oxidace hliníku probíhala v elektrolytu 10% kyseliny sírové za teploty 21 °C. Nejprve bylo na hliníku provedeno měření voltampérové charakteristiky (obr. 31), ze které byly zvoleny optimální podmínky k anodizaci. Anodická oxidace probíhala za konstantního proudu 0,3 A (12–13 V, 15 min) vzorek s označením Al1 a 0,48 A (14–17 V, 30 min) vzorek Al2. Anodizovaná plocha vzorku Al1 byla 0,22 $dm^2$ a Al2 pak 0,25 $dm^2$.




*Obr. 31 Voltampérová charakteristika hliníku.*

Anodizace hořčíku probíhala v 1 mol/$dm^3$ NaOH elektrolytu za teploty 21 °C. První série vzorků (Mg1-Mg3) probíhala za konstantního proudu a nízkého napětí, druhá série (MgII, MgIII) probíhala naopak za vyššího napětí, viz tab. 19. Anodizovaná plocha vzorků byla 0,11 $dm^2$.

*Tab. 19 Technologické podmínky anodizace hořčíku.*

| Označení vzorku | Proud [A] | Napětí [V] | Čas [min] |
|---|---|---|---|
| Mg1 | 0,08 | 3,6 | 30 |
| Mg2 | 0,2 | 4 | 30 |
| Mg3 | 0,5 | 4,2 | 30 |
| MgII | 0,2 | 12 | 30 |
| MgIII | 0,5 | 20 | 30 |

Zinek byl anodizován v 0,5 mol/$dm^3$ NaOH elektrolytu za teploty 21 °C. Vzorek s označením Zn1 byl anodizován za konstantního proudu 0,05 A a napětí 0,17 V po dobu 30 min, vzorek s označením Zn2 byl anodizován za konstantního napětí 20 V a proudu 0,4–0,5 A po dobu 30 min. Anodizovaná plocha vzorků byla 0,11 $dm^2$.

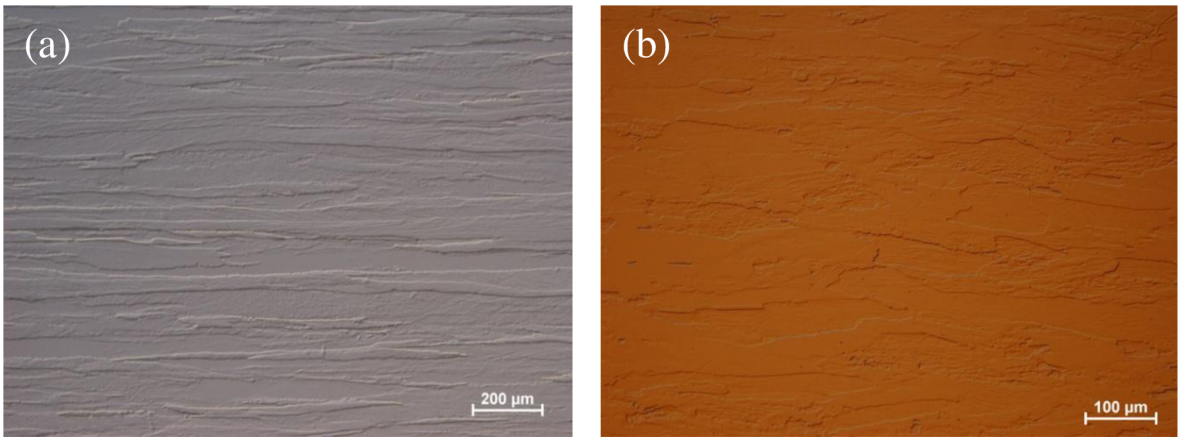
## 5.6 Experimentální technika využitá pro přípravu metalografických vzorků a hodnocení vytvořených vrstev

Vzorky pro metalografickou analýzu byly za pomocí rozbrušovacího stroje STRUERS Secotom-50 a LECO MX Series děleny, a to v podélném a příčném směru. Metalografické výbrusy byly připraveny běžným způsobem. Vzorky byly zalisovány za tepla v lisu STRUERS CitoPress-1. Po zalisování vzorků následovalo broušení za mokra na brusných papírech SiC o zrnitostech #800, #1000, #2400, #4000 po dobu 2,5 minut, leštění diamantovými pastami o velikosti zrn 3 a 1 μm po dobu 3 min. K tomu bylo využito zařízení STRUERS Dap-7. Vzorky pro světelnou mikroskopii byly naleptány v běžných leptadlech a pozorovány na metalografickém mikroskopu OLYMPUS GX-71. Analýza vzorků po anodické oxidaci byla také dokumentována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu PHILIPS XL-30 s EDS analyzátorem a Tescan LYRA3 XM. EDS analýza chemického složení byla vždy provedena alespoň ve třech místech z plochy přibližně 6000 $\mu m^2$. Tloušťka vrstvy byla měřena ze snímků pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan LYRA3 XM za pomocí analýzy obrazu. Na každém z pořízených snímků byly manuálně naprahovány jednotlivé vrstvy, na kterých bylo automaticky provedeno měření tloušťky a statické zpracování naměřených hodnot.

## 5.7 Výsledky a diskuze experimentální práce

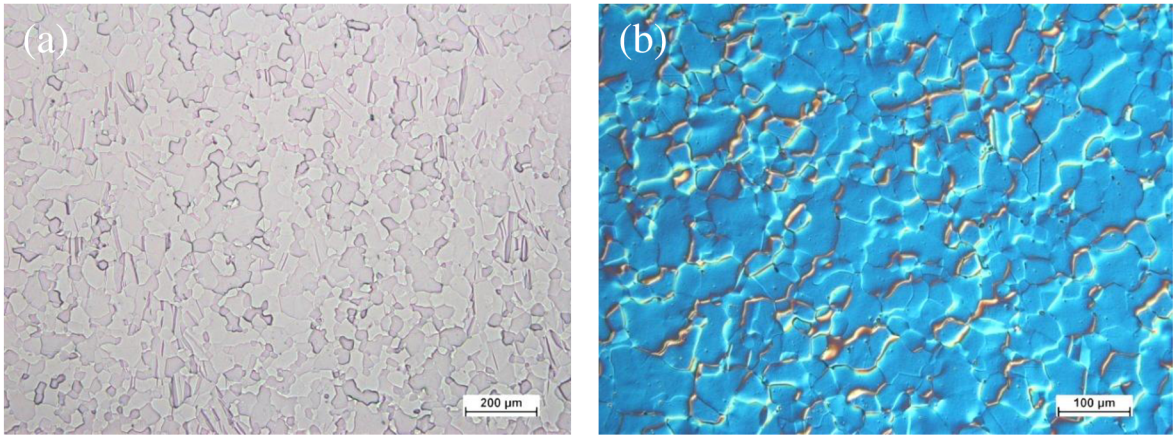
### 5.7.1 Mikrostruktura výchozího stavu základního materiálu

**Hliník Al** – mikrostruktura je tvořena protáhlými zrny ve směru tváření. Velikost zrna v celé ploše pozorovaného výbrusu byla homogenní a ve struktuře nebyly pozorovány žádné nečistoty, viz obr. 32.

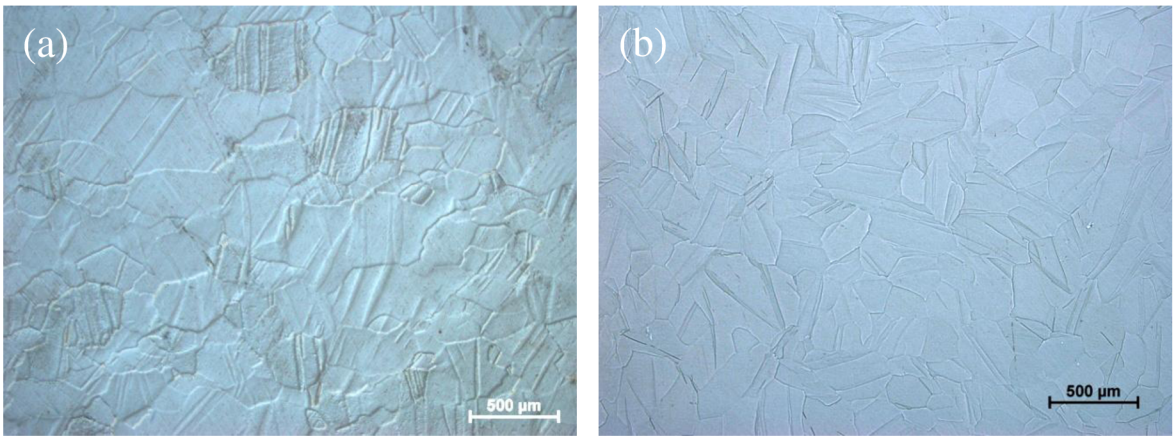



*Obr. 32 Výchozí mikrostruktura hliníkového vzorku v (a) podélném a (b) příčném směru.*

**Hořčík Mg (obr. 33) a zinek Zn (obr. 34)** – velikost zrna nebyla po celé ploše vzorků stejná. Na okrajích zkušební tyče byla zrna zdeformována po tváření. Ve středu vzorku byla pozorována polyedrická zrna větší než na jeho okrajích. Z mikrostruktury zinku lze pak pozorovat charakteristickou dvojčatovou strukturu.




*Obr. 33 Výchozí struktura hořčíkové tyče v (a) podélném a (b) příčném směru.*

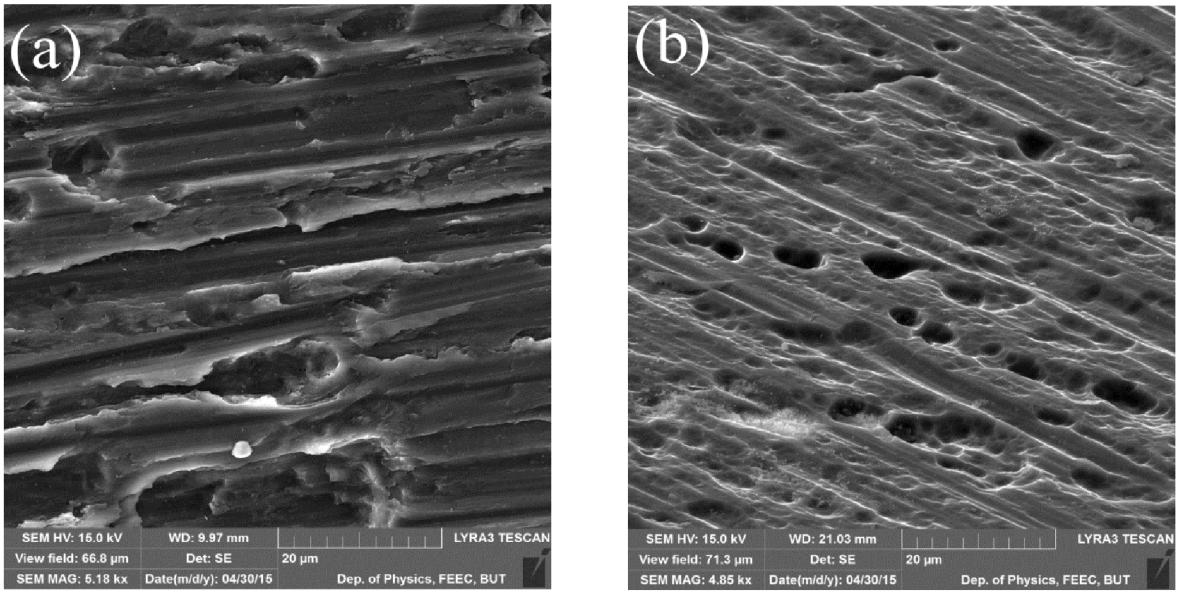



*Obr. 34 Výchozí struktura zinkové tyče v (a) podélném a (b) příčném směru.*

## 5.7.2 Anodická oxidace hliníku

Povrch vzorků hliníku po anodické oxidaci byl pozorován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Na jejich povrchu nebyla detekována přítomnost nežádoucích trhlin. Na povrchu lze rovněž pozorovat charakteristickou texturu po tváření popř. broušení, mikropóry a důlky po moření, obr. 35. U vzorku Al1 (obr. 35a), kde nebylo použito moření za vyšší teploty, je výsledný povrch drsnější v porovnání se vzorkem Al2 (obr. 35b), u kterého je výsledný povrch hladší, bez výraznějších ostrých hran.

Po moření za zvýšené teploty byl pozorován „saténový vzhled“ na rozdíl od moření za teploty laboratorní, kde nebyly na povrchu vzorku pozorovány výrazné změny.



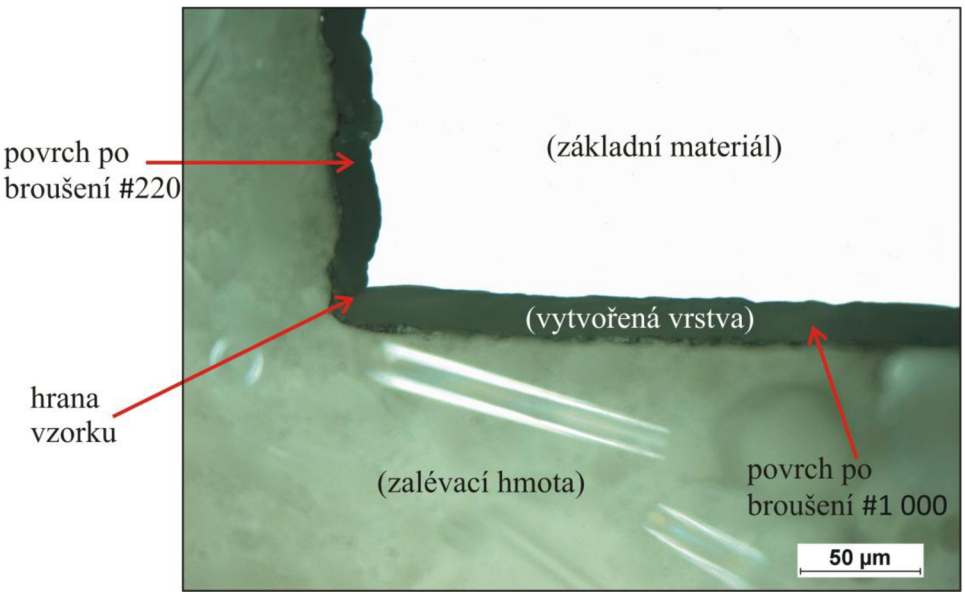

*Obr. 35 Povrch anodizovaného materiálu (a) vzorek Al1 a (b) vzorek Al2.*

Za pomoci EDS analýzy byla provedena analýza chemického složení povrchu, viz tab. 20. Z analýzy vyplývá, že vytvořená vrstva je složena z hliníku, kyslíku a nepatrného množství síry.

*Tab. 20 EDS analýza chemického složení povrchu vzorků [at.%].*

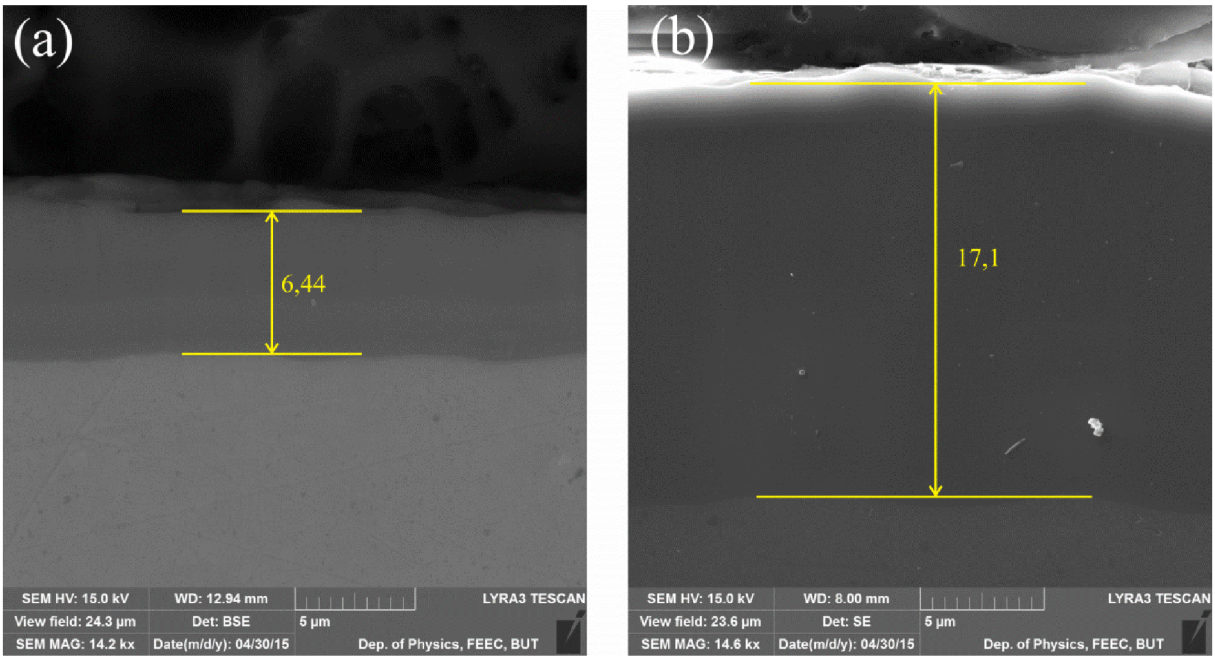
| | **Al** | **O** | **S** |
|---|---|---|---|
| **Al1** | 43,0 | 55,0 | 2,0 |
| **Al2** | 33,4 | 64,0 | 2,6 |

Z příčného řezu vrstvou je zřejmé, že vytvořená oxidická vrstva na hliníku je souvislá a kopíruje původní povrch substrátu, viz obr. 36 a obr. 37. Vrstva je nejrovnoměrnější na ploše, která byla zbroušena na SiC papíře #1000, naopak nejméně rovnoměrná na hraně vzorku, která nebyla mechanicky opracována.




*Obr. 36 Příčný řez vytvořenou vrstvou pozorovaný na světelném mikroskopu – vzorek Al2.*

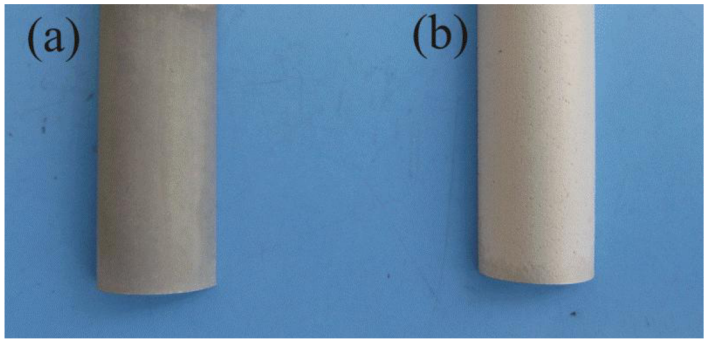
Průměrná tloušťka vrstvy na vzorku Al1 je 6,4 µm (obr. 37a) a u Al2 pak 17,1 µm (obr. 37b). Dle pravidla „312“ [47], viz rovnice (23), by vytvořená vrstva Al1 měla dosahovat tloušťky 6,9 µm a Al2 pak tloušťky 18,5 µm. Tuto rovnici lze aplikovat s vysokou přesností v případě koncentrace lázně 12 % $H_2SO_4$. Pro určení výsledné tloušťky vrstvy během našeho experimentu ji lze však využít pouze orientačně. V mikrostuktuře příčného řezu vytvořenou vrstvou nebyla pozorována pórovitost charakteristická pro anodickou oxidaci jako v případě [65], což mohlo být způsobeno (i) nevhodnou přípravou vzorku nebo (ii) póry byly menší než rozlišovací schopnost mikroskopu.




*Obr. 37 Řez vrstvou (a) vzorek Al1 a (b) vzorek Al2.*

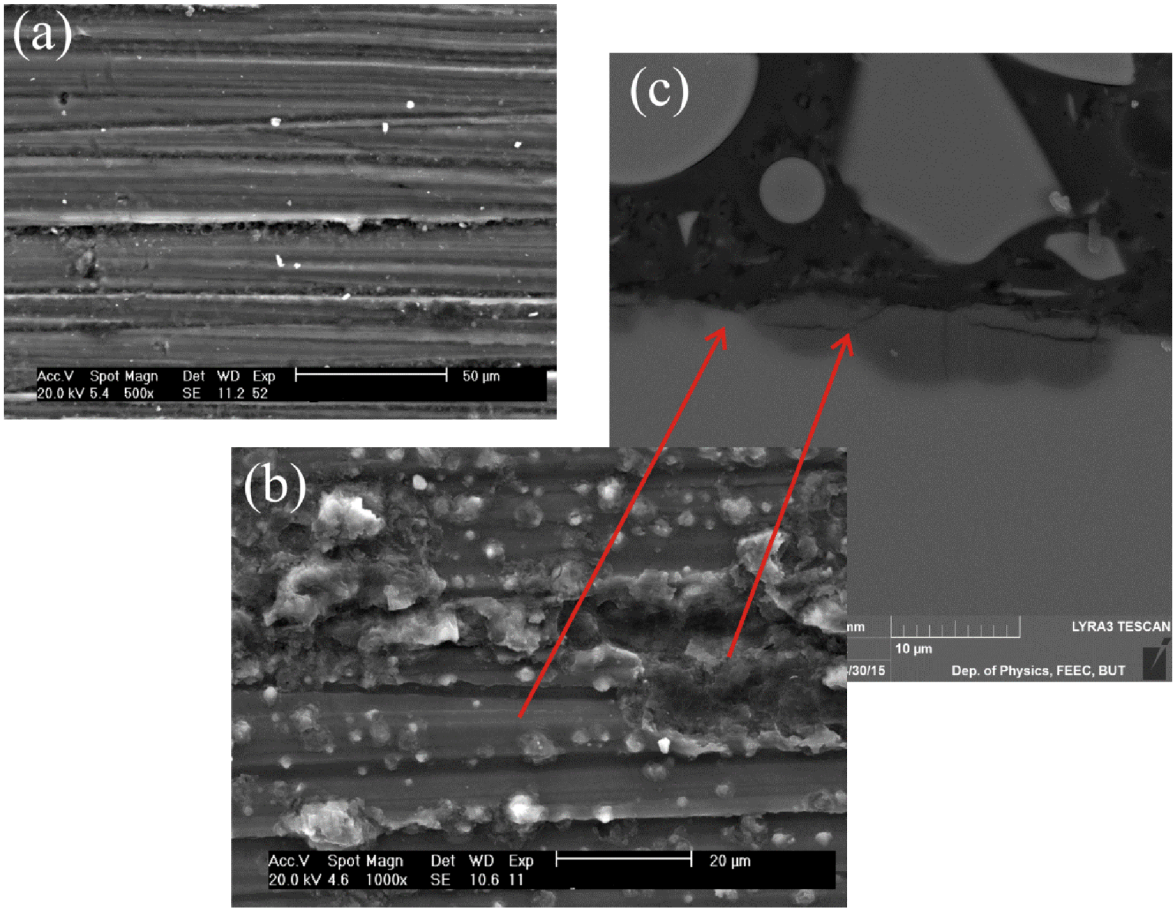
## 5.8 Anodická oxidace hořčíku

Vzhled vzorků, které byly připravovány za nižšího konstantního proudu, vykazovaly tmavší zabarvení vrstvy (obr. 38a) než vzorky připravované za vyššího proudu (obr. 38b).



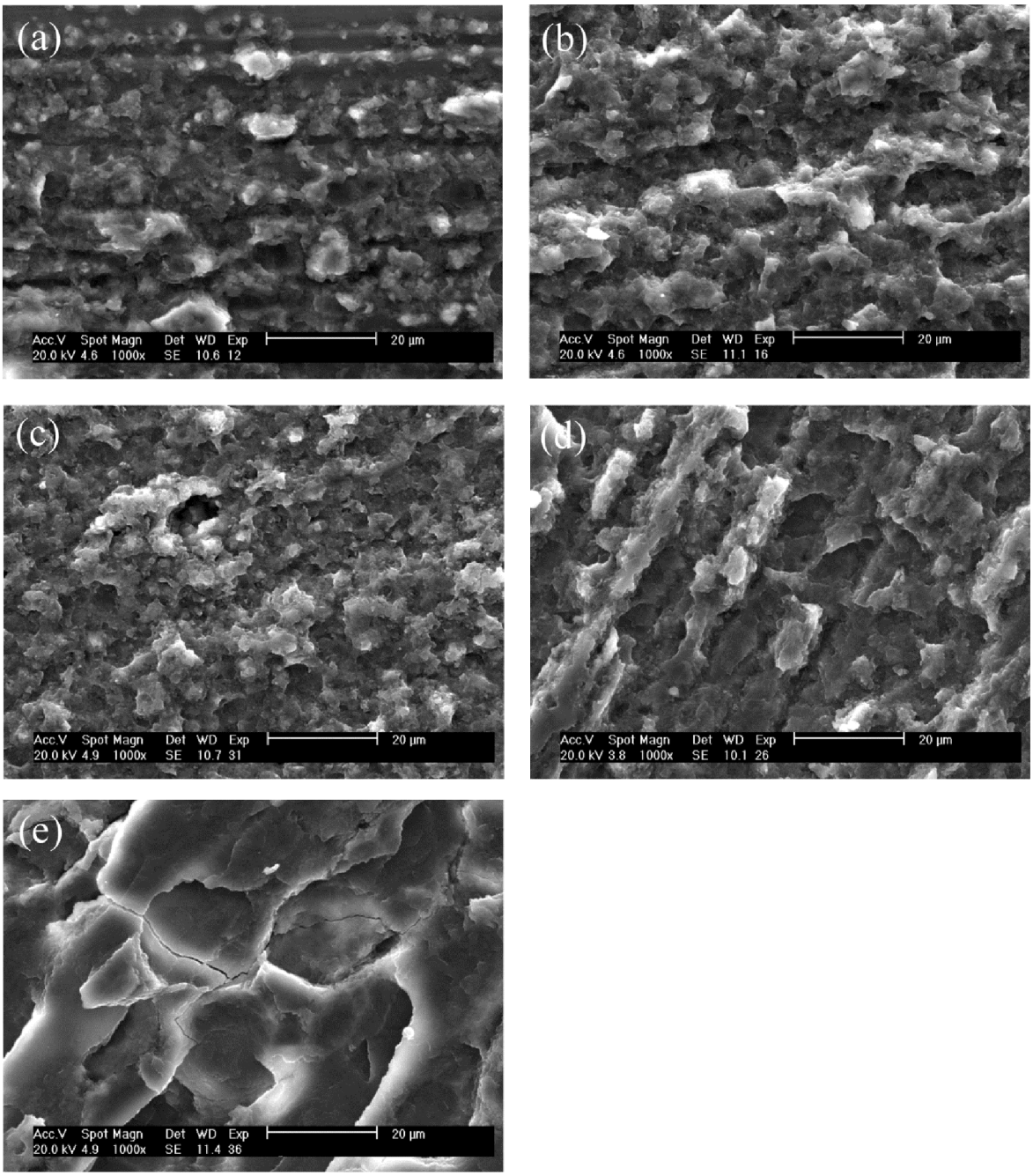

*Obr. 38 Vzhled vzorku po anodické oxidaci (a) vzorek Mg2 (0,2 A) a (b) vzorek Mg3 (0,5 A).*

Z morfologie povrchu vzorku Mg1 (obr. 39b) je patrné, že nedošlo k anodické oxidaci na celém povrchu vzorku, ale jen k lokální tvorbě oxidické vrstvy, což bylo prokázáno na příčném řezu (obr. 39c). Z největší pravděpodobností nedošlo k dokonalému odmoření povrchu, což zapříčinilo nedokonalý růst vrstvy, či proudová hustota a/nebo čas byly nedostatečné k tvorbě souvislé oxidické vrstvy.



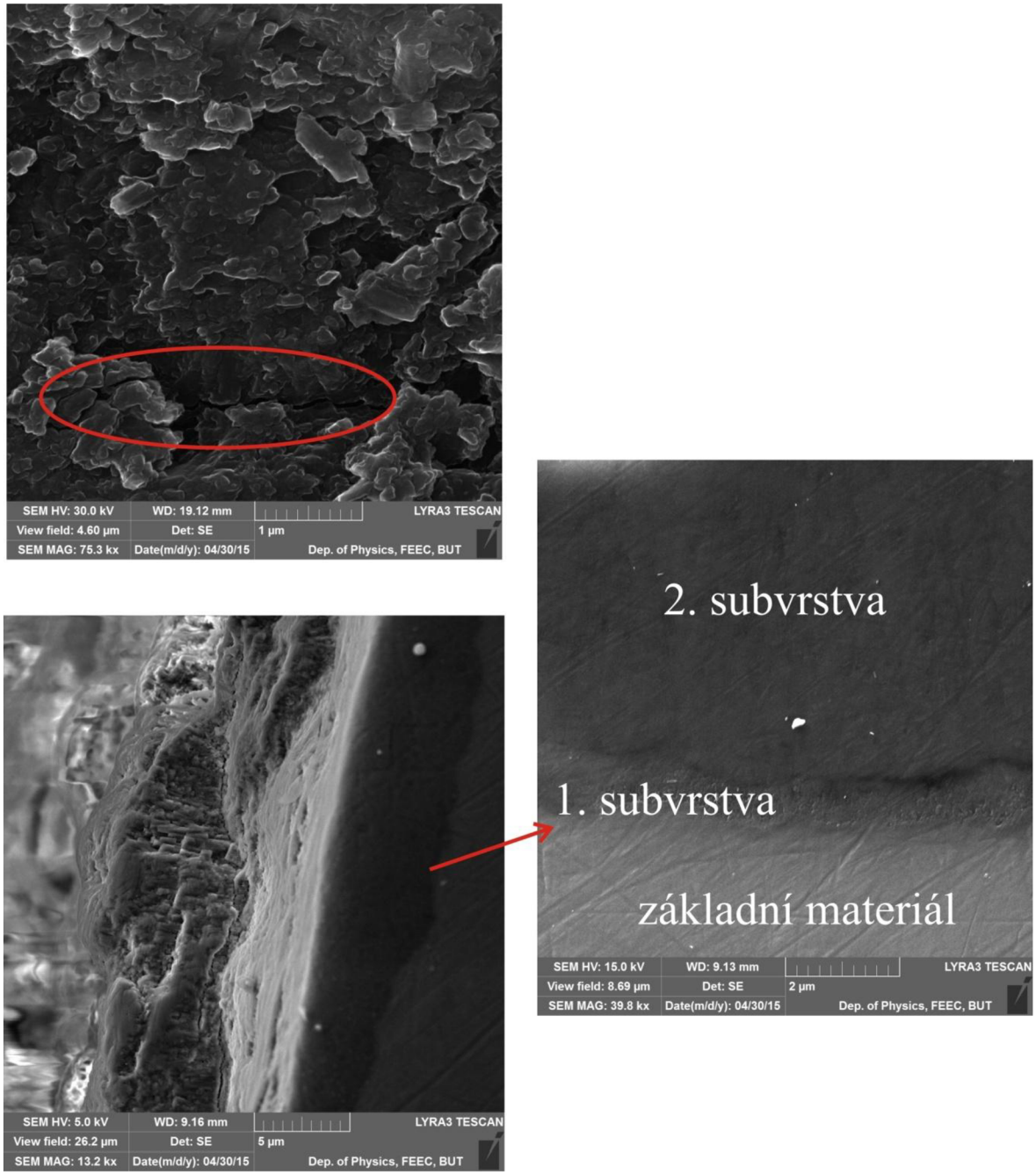

*Obr. 39 Vzorek Mg1 (a) substrát po broušení, (b) povrch substrátu a (c) příčný řez vzorku po anodické oxidaci.*

Morfologie povrchu jednotlivých vzorků po anodické oxidaci za rozdílných podmínek je na obr. 40. Při použití stejné hodnoty proudu lze konstatovat, že s rostoucím napětím dochází ke tvorbě členitější struktury oxidické vrstvy, což je patrné na obr. 40c, e a obr.40b, d. Dále při použití vyššího napětí byl na povrchu pozorován četnější výskyt trhlin Plošná analýza chemického složení povrchu prokázala obsah hořčíku, kyslíku a sodíku na povrchu studovaných vzorků.



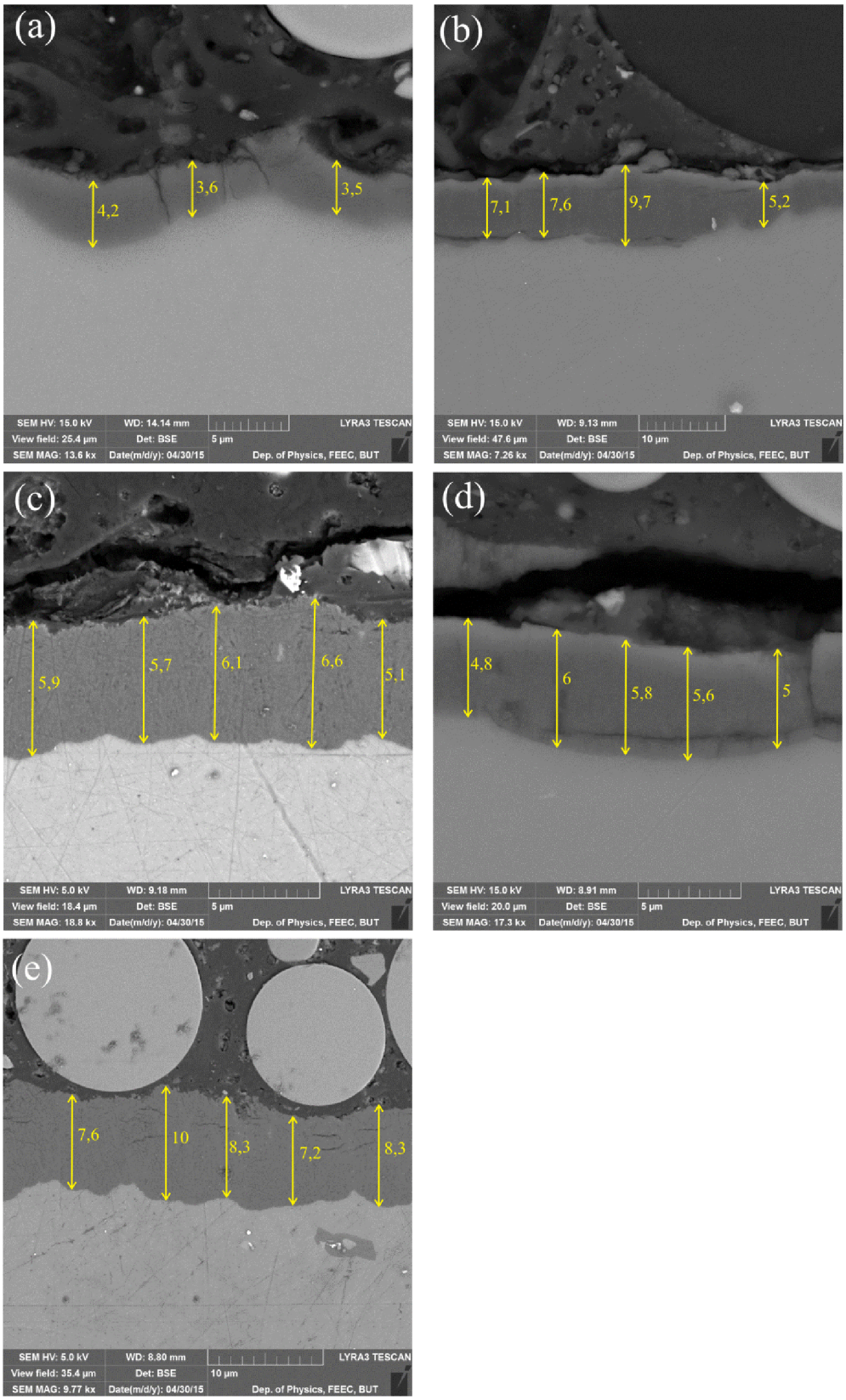

*Obr. 40 Morfologie povrchu vzorků (a) Mg1 (0,08 A, 3,6 V), (b) Mg2 (0,2 A, 4 V), (c) Mg3 (0,5 A, 4,2 V), (d) MgII (0,2 A, 12 V), (d) MgIII (0,5 A, 20 V).*

U vzorku Mg2 byla na povrchu ve vytvořené vrstvě pozorována trhlina (obr. 41a). Z příčného řezu je patrné (obr. 41b), že při metalografické přípravě vzorku došlo k jeho destrukci a odloupnutí vrstvy, čímž došlo ke zvýraznění porézní struktury. Ze snímku obr. 41c je zřejmé, že se vytvořená vrstva skládá ze dvou různých subvrstev. Blawert et. al. [79] ve své práci na Mg substrátu uvádí, že se jedná o dvě vrstvy s rozdílnou porozitou. U námi vytvořené vrstvy jsme nebyli schopni porozitu měřit, z důvodu nízké rozlišovací schopnosti daného zařízení.




*Obr. 41 Vzorek Mg2 (a) morfologie povrchu – zvýrazněná trhlina, (b) příčný řez vytvořenou vrstvou, (c) detail jednotlivých subvrstev.*

Na obr. 42 jsou příčné řezy vzorků, na kterých byla měřena tloušťka vzniklé vrstvy. Nejmenší tloušťka vrstvy oxidu byla naměřena u vzorku s označením Mg1, naopak největší tloušťka u vzorku MgIII. Průměrné hodnoty naměřených tlouštěk vrstev jsou uvedeny v tab. 21.




*Obr. 42 Příčné řezy vzorků (a) Mg1 (0,08 A, 3,6 V), (b) Mg2 (0,2 A, 4 V), (c) Mg3 (0,5 A, 4,2 V), (d) MgII (0,2 A, 12 V), (d) MgIII (0,5 A, 20 V).*

*Tab. 21 Tloušťka vrstev oxidu [μm] stanovená obrazovou analýzou.*

| **Mg1** | **Mg2** | **Mg3** | **MgII** | **MgIII** |
|---|---|---|---|---|
| 4,2 | 7,2 | 6,1 | 5,7 | 8,45 |

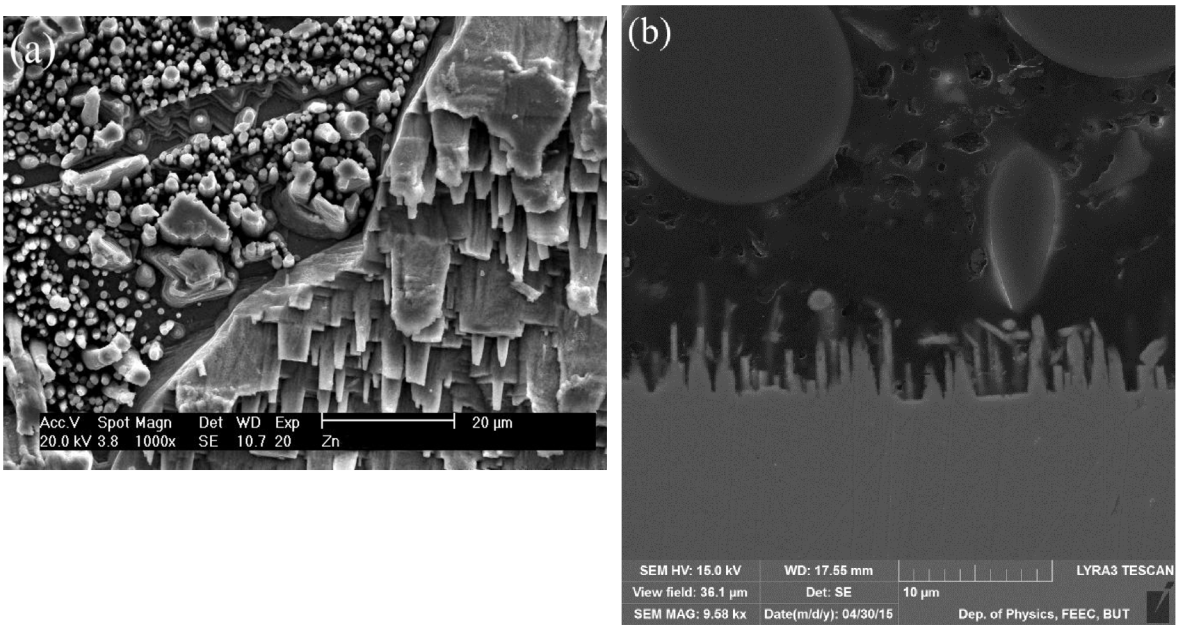
Při snaze aplikovat pravidlo „312“ u vzorků na bázi hořčíku: (i) Mg2 a (ii) Mg II by výsledné vrstvy měly dosahovat tloušťky 17,5 μm. S ohledem na výsledky provedeného měření jejich tlouštěk 7,2 μm a 5,7 μm u vzorků Mg2 a MgII, můžeme konstatovat, že toto pravidlo nelze obecně využít pro predikci tloušťky vytvářené oxidické vrstvy u všech neželezných kovů. Pravidlo obecně definuje, že výška použitého napětí při procesu anodizace není podstatná. Avšak u metody anodizace využívající konstantního proudu dochází v průběhu procesu v souvislosti s tvorbou vrstvy oxidu ke změně elektrického odporu anodizované součásti způsobující změnu napětí, které zásadním způsobem ovlivňuje výsledek výpočtu.

## 5.9 Anodická oxidace zinku

Na obr. 43 je vzhled anodizovaných vzorků zinku. Při použití vyššího napětí a proudu byla vytvořena černá oxidická vrstva, naopak za nízkého napětí a proudu byla pozorována struktura podobající se vyleštěnému povrchu zinku. Podle literatury [11], lze získat anodickou oxidací zinku černě a bíle zabarvené vrstvy.

*Obr. 43 Vzhled vzorků po anodické oxidaci.*

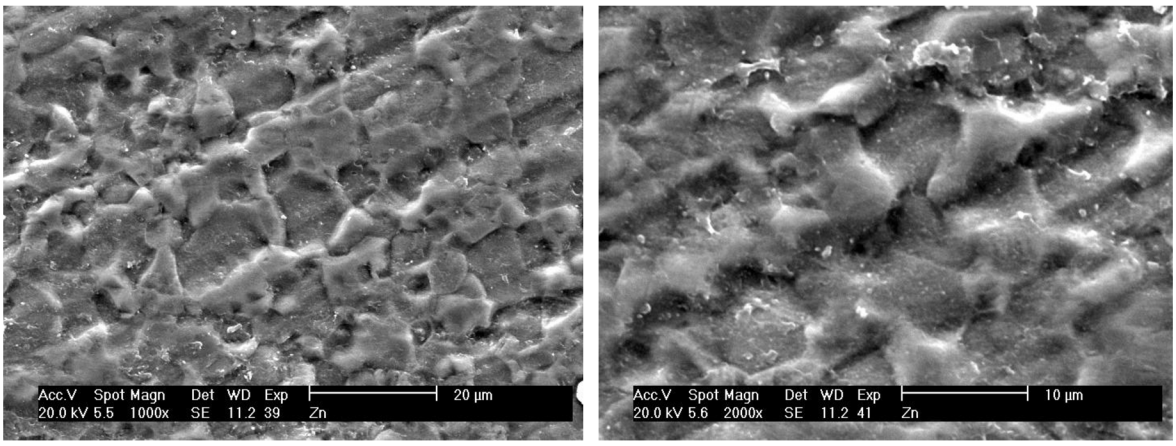
Ze snímků pořízených rastrovacím elektronovým mikroskopem lze konstatovat, že za nízkého napětí a proudu nedošlo ke vzniku oxidické vrstvy, ale základní materiál byl krystalograficky leptán, viz obr. 44a, b. Rovněž jako v předchozích případech byla provedena EDS analýza chemického složení z plochy, která na povrchu vzorku prokázala existenci pouze zinku.




*Obr. 44 Vzorek Zn1 (a) povrch vzorku a (b) příčný řez.*

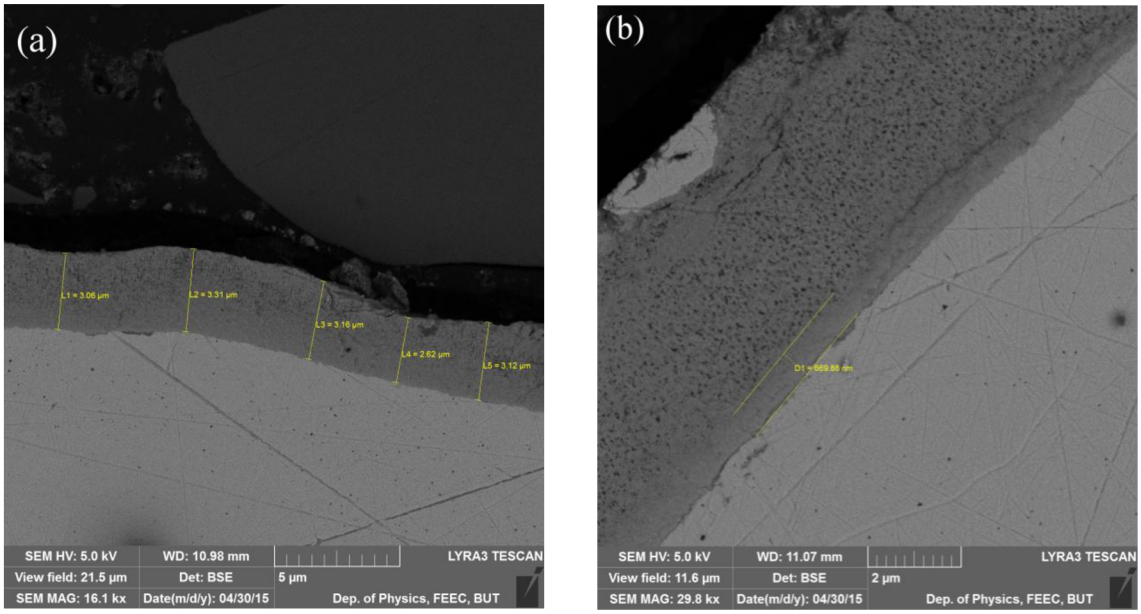
Na povrchu vzorku Zn2 byla provedena kvalitativní plošná analýza chemického složení, která prokázala přítomnost zinku, kyslíku a sodíku v analyzovaném povrchu.

Morfologie vytvořené vrstvy (obr. 45a, b) je s největší pravděpodobností ovlivněna velikostí zrn základního materiálu.




*Obr. 45 Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu povrchu vzorku Zn2 (a) přehledový snímek a (b) detail povrchu.*

Z příčného řezu je patrné, že vytvořená vrstva je lokálně popraskaná a má tloušťku okolo 3,1 µm (obr. 46a). K popraskání vrstvy mohlo dojít při přípravě vzorku, kdy nemusely být zvoleny vhodné podmínky řezání popř. lisování. K trhlinám ve vrstvě mohlo také dojít během růstu vrstvy, kdy dochází k nárůstu objemu, tzn. vznik rozdílného mikrostrukturního napětí. Podle Pilling-Bedworthova pravidla, které je definováno jako poměr objemu oxidu vzniklého anodizací $V_{ZnO}$ k objemu spotřebovaného zinku $V_{Zn}$, ležícího v rozmezí hodnot 1–2 anodizovaný materiál významně zvětšuje svůj objem. Při vysokém poměru $V_{ZnO}/V_{Zn}$ dochází k porušení celistvosti vrstvy, k jejímu praskání a odlupování. Dále je z obr. 46b zřetelné, že se samotná vrstva skládá ze dvou subvrstev. U základního materiálu je méně porézní vrstva o tloušťce 0,67 µm, na kterou navazuje porézní vrstva o tloušťce cca 4 µm. Přítomnost dvou oxidických subvrstev připravených v NaOH roztoku, z nichž ta přiléhající k substrátu je méně porézní, popisují v literatuře [11]. Autoři v dané literatuře neuvádí tloušťku těchto subvrstev ani pracovní parametry anodické oxidace.




*Obr. 46 Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu povrchu vzorku Zn2 – příčný řez (a) přehledový snímek a (b) detail subvrstvy.*

# 6. Závěr

Cílem experimentální části práce bylo vytvořit na hliníku, hořčíku a zinku oxidické vrstvy za pomocí anodické oxidace a laboratorní teploty. Na základě dosažených výsledků, lze vyvodit následující závěry:

- Povrch anodizovaných vrstev kopíruje povrch původních substrátů. Každá sebemenší změna povrchu např. rýhy po broušení se projeví ve výsledném vzhledu povrchu po anodické oxidaci.
- Před anodickou oxidací je velmi důležité provést precizně předúpravu povrchu (tj. odmaštění, moření), aby anodická oxidace neprobíhala pouze lokálně, ale po celé ploše anodizované součásti.
- Použitím 10% $H_2SO_4$, proudové hustoty 1,2–2 A/dm$^2$ a napětí 12–17 V lze za laboratorní teploty 21 $^oC$ vytvořit na hliníku oxidickou vrstvu. Pro výpočet výsledné tloušťky oxidické vrstvy lze využít pravidlo „312“, které nám může orientačně posloužit pro stanovení tloušťky vrstvy.
- Hořčík lze anodizovat v 1 mol/dm$^3$ NaOH elektrolytu za laboratorní teploty, při použití proudu 0,08–0,5 A a napětí 3,6–20 V. Za nižšího proudu vznikají tmavěji zabarvené vrstvy, naopak za vyššího proudu vrstvy světlejší. Výška použitého napětí má vliv na členitost oxidické vrstvy. Při použití vyššího napětí je výsledná oxidická vrstva členitější s vyšším výskytem trhlin.
- Pravidlo „312“ pro stanovení tloušťky výsledné vrstvy oxidu nelze použít pro hořčík a zinek, ale pouze pro hliník.
- Zinek lze anodizovat v 0,5 mol/dm$^3$ NaOH elektrolytu za laboratorní teploty. Při použití proudu 0,05 A a napětí 0,17 V dochází ke krystalografickému leptání materiálu, ale nikoli k tvorbě oxidické vrstvy. S využitím napětí 20 V a proudu 0,4–0,5 A vzniká černě zabarvená oxidická vrstva, která se skládá ze dvou subvrstev.
- Za použití napětí 20 V a proudu 0,4–0,5 A byl na povrchu oxidické vrstvy zinku pozorován výskyt trhlin, které vznikají z důvodu zvětšování objemu vzniklého oxidu, hodnota $R_{PB}$ leží v rozmezí 1–2. U hořčíku dochází k tvorbě trhlin také, ale v tomto případě je hodnota $R_{PB}$ menší než 1. Oxidační rychlost je velká a k tvorbě vrstvy není dodáváno potřebné množství materiálu.

# 7. Použitá literatura


[1] SONG, G.-L. *Corrosion prevention of magnesium alloys*. Philadelphia, PA: Woodhead Pub., 2013, 586 s. ISBN 978-0-85709-437-7.

[2] ANDANI, M. T., N. S. MOGHADDAM, CH. HABERLAND, D. DEAN, M. J. MILLER a M. ELAHINIA. Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. *Acta Biomaterialia*. 2014, vol. 10, issue 10, s. 4058-4070.

[3] GOUEFFON, Y., L. ARURAULT, C. MABRU, C. TONON a P. GUIGUE. Black anodic coatings for space applications: Study of the process parameters, characteristics and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009, vol. 209, issue 11, s. 5145-5151.

[4] Product Finishing. In: KUSHNER, A. S. *Zinc Anodizing* [online]. Gardner Business Media, Inc. 2014, 2004 [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: http://www.pfonline.com/articles/zinc-anodizing

[5] *Encyklopedie hliníku*. Děčín: Alcan Děčín Extrusions, 2005, 1 elektronický optický disk (CD-ROM). ISBN 80-890-4188-4.

[6] NOVÁK, P. *Koroze kovů: Elektrochemická koroze kovů* [online]. Učební text. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie [cit. 2015-02-28]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/document.php?docId=7538

[7] HRUBÝ, V., TULKA, J. *Koroze a ochrana materiálů*; Učební text pro obor Materiálové a technologické inženýrství. Vojenská akademie v Brně, 1997. 140s.

[8] GHALI, E. *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing*. Hoboken: Wiley, 2010, xxi, 719 s. Series in corrosion (Wiley). ISBN 978-0-471-71576-4.

[9] ČESAL, M., B. BRYKSÍ a J. ZAVŘEL. Slitiny hořčíku odolávající vysokým teplotám. In: *Technologické fórum 2010: sborník přednášek*. V Praze: České vysoké učení technické, 2010, s. 14. ISBN 978-80-01-04586-2. Dostupné z: http://stc.fs.cvut.cz/history/2010/sbornik/papers/pdf/CesalMarek-318013.pdf

[10] SANTO, L. a J. DAVIM. *Surface engineering techniques and applications: research advancements*. IGI Global, 2014, s. 83-85. ISBN 9781466652187.

[11] ZHANG, X. G. *Corrosion and electrochemistry of zinc*. New York: Plenum Press, 1996, xxi, 474 s. ISBN 03-064-5334-7.

[12] MIL-A-8625F. *MILITARY SPECIFICATION: Anodic coatings for aluminium and aluminium alloys*. 1993.
Dostupné z: http://aerospacedefense.thomasnet.com/Asset/MIL_A_8625_F.pdf

[13] EBNESAJJAD, S. a Assisted by C. EBNESAJJAD. *Surface treatment of materials for adhesive bonding*. 2nd edition. Elsevier Inc., 2014, 306 s. ISBN 978-0-323-26435-8.

[14] JUHL, A. D. Overview of anodizing in the aerospace industry. *Metal Finishing*. 2010, vol. 108, issue 2, s. 20-21.

[15] JUHL, A. D. *Anodizing for Aerospace: 101* [online]. February 2010, 2014 [cit. 2014-10-19]. Dostupné z: http://www.metalfinishing.com/view/6934/anodizing-for-aerospace-101/

[16] *Aluminum and aluminum alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1993, iii, 784 p. ISBN 08-717-0496-X.

[17] ANODIZE USA. *TYPE I: Chromic acid anodizing* [online]. 2008 [cit. 2014-10-19]. Dostupné z: http://www.anodizeusa.com/anodizing-systems.php

[18] S. EBNESAJJAD, CYRUS F. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. 2nd ed. Burlington: Elsevier Science, 2013, s. 146-152. ISBN 9780323265041.

[19] FIALA, T. *Tvrdé vrstvy na slitinách hliníku* [online]. 2007 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: http://stc.fs.cvut.cz/history/2007/sbornik/Papers/S2/Fiala_Tomas_12123.pdf

[20] *Technologie I.: Dekorativní anodická oxidace hliníku (elox)* [online]. [cit. 2014-10-31]. Dostupné z: www.strojar.com/upload/ost/PU_dekorativni_elox_hliniku.doc

[21] DURNEY, Edited by LAWRENCE J. *Electroplating engineering handbook*. 4th ed. London: Chapman, 1996. ISBN 978-0412741104.

[22] Edited by DONG, H. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys*. Boca Raton [u.a.]: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-84569-537-8.

[23] ČOS 999914 2. vydání. ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD: Nekovové anorganické povlaky pro součásti vojenské techniky. 2009. Praha: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti, 80 s.

[24] WIELAGE, B., D. NICKEL, G. ALISCH, H. PODLESAK a TH. LAMPKE. Effects of pre-treatment on the growth rate and morphology of hard anodic films on aluminium (EN AW-6082). *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 202, issue 3, s. 569-576.

[25] OSTRÁ, V. a P. HOLEČEK. Vliv materiálu a teploty eloxování na tvrdost oxidické vrstvy Al slitin. *Povrcháři* [online]. 2010, č. 9, s. 3-6 [cit. 2014-10-20]. ISSN 1802-9833. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/201009_povrchari.pdf

[26] ADAMSON, K.G., J.F. KING a W. UNSWORTH. Evolution of the Dow 17 treatment for magnesium alloys. *Ministry of defence London (Great Britain) director of research materials 2*. 1973, s. 38. Dostupné z: http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/775197.pdf

[27] HORST E. F., B. L. MORDIKE. *Magnesium technology metallurgy, design data, automotive applications*. 1. Aufl. Berlin: Springer, 2004. ISBN 978-3-540-30812-6.

[28] DAVENPORT, A. J., S. VIRTANEN, B. SHAW, R. BUCHHEIT a N. MISSERT. *Light Alloys 3*. New Jersey: The Electrochemical Society, 2008, s. 17-19. sv. 11, č. 15. ISBN 978-1-56677-619-6.

[29] MIL-A-81801. *MILITARY SPECIFICATION: Anodic coatings for zinc anodizing alloys*. January 1971. Dostupné z: http://everyspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-A/MIL-A-81801_26892/

[30] JAKOBSON, S., D. CROTTY, R. GRIFFIN, D. PHIPPS a E. RUBIN. Zinc anodizing. *Metal Finishing*. 1998, vol. 96, issue 6, s. 114-118.

[31] HE, S., M. ZHENG, L. YAO, D. YUAN a E. RUBIN. Zinc anodizing. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 256, issue 8, s. 114-118.

[32] TAN, T.R., J.R. CHENG, J.H. WANG, J.G. DUH a H.C. SHIH. Morphology and characterization of the anodic coating on galvanized steels prepared by alternating currents. *Surface and Coatings Technology*. 1998, vol. 110, issue 3, s. 194-199.

[33] *18 th International Corrosion Congress 2011 Paper 086 - Page 1 Anodizing of zinc for improved surface properties* [online]. 2011[cit. 2014-10-21]. Dostupné z: http://www.academia.edu/699557/ANODIZING_OF_ZINC_FOR_IMPROVED_SURFACE_PROPERTY

[34] HROCH, M. *Eloxování hliníku*. [online]. 2007-2012 [cit. 2014-10-24]. Dostupné z: http://www.astronom.cz/procyon/chemistry/elox.html

[35] KALOUSEK, R. *Fyzikální vlastnosti povrchů, tenkých vrstev a malých objektů: Physical properties of surfaces, thin films, and small objects: Teze habilitční práce Obor: Aplikovaná fyzika*. Brno: VUTIUM, 2013. 40 s. ISBN 978-80-214-4795-0.

[36] SHI, Z., G.-L. SONG a A. ATRENS. Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2006, vol. 48, issue 8, s. 1939-1959.

[37] SULKA, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008-02-20, s. 1.

[38] XIANGFENG, M., W. GUOYING, G. HONGLIANG a C. YING. Anodization for 2024 Al Alloy from Sulfuric-Citric Acid and Anticorrosion Performance of Anodization Films. [online]. 2013, č. 8 [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80810660.pdf

[39] KIM, S.-J. a M. OKIDO. The Electrochemical Properties and Mechanism of Formation of Anodic Oxide Films on Mg-Al Alloys. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society*. Korea, 2003, s. 975-980. ISSN 0253-2964.

[40] MATYKINA, E., R. ARRABAL, A. MOHAMED, P. SKELDON a G.E. THOMPSON. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium.*Corrosion Science*. 2009, vol. 51, issue 12, s. 2897-2905.

[41] THOMPSON, G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*. 1997, vol. 297, 1-2, s. 192-201.

[42] DIGGLE, J. W., T. C. DOWNIE a C. W. GOULDING. Anodic oxide films on aluminum: fabrication, characterization and applications. *Chemical Reviews*. 1969, vol. 69, issue 3, s. 365-405.

[43] KIKUCHI, T., D. NAKAJIMA, J. KAWASHIMA, S. NATSUI a R. O. SUZUKI. Fabrication of anodic porous alumina via anodizing in cyclic oxocarbon acids: fabrication, characterization and applications. *Applied Surface Science*. 2014, vol. 313, issue 3, s. 276-285.

[44] LEDNICKÝ, T. *Příprava a charakterizace šablon pro výrobu nanovláken*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. David Škoda, Ph.D. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=54505

[45] LARS CHEMIE SPOL. s.r.o. *Chemie lars: galvanovna: eloxovani* [online]. [cit. 2014-10-5]. Dostupné z: http://chemie.lars.cz/galvanovna/eloxovani/

[46] *ANODICKÁ A MIKROOBLOUKOVÁ OXIDACE: Učební text.* [online]. ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie [cit. 2014-10-22]. Dostupné z: http://u12133.fsid.cvut.cz/podklady/STPU/Anodick%C3%A1%20a%20mikrooblouk ov%C3%A1%20oxidace.pdf

[47] PROBERT, R. H. *Aluminum how to: The Chromatizing, Anodizing, Hard Coating Handbook*. Tailored Text, 2005, 138 s.

[48] KREIBICH, V. *Příčiny a důsledky nevhodných aplikací povrchových úprav: Causes and consequences undersirable applications of surface treatments*. V Praze: České vysoké učení technické, 2004, 29 s. ISBN 80-010-3120-9.

[49] KREIBICH, V. a V. OSTRÁ. Chyby při eloxování hliníku a jeho slitin. *Povrcháři* [online]. 2009, č. 3, s. 3-5 [cit. 2014-10-20]. ISSN 1802-9833. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/200903_povrchari.pdf

[50] SAENZ DE MIERA, M., M. CURIONI, P. SKELDON a G.E. THOMPSON. The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. *Corrosion Science*. 2010, vol. 52, issue 7, s. 2489-2497.

[51] LIU, Y., M.A. ARENAS, P. SKELDON, G.E. THOMPSON, P. BAILEY, T.C.Q. NOAKES, H. HABAZAKI a K. SHIMIZU. Anodic behaviour of a model second phase: Al–20at.%Mg–20at.%Cu. *Corrosion Science*. 2006, vol. 48, issue 5, s. 1225-1248.

[52] LIU, Y., P. SKELDON, G.E. THOMPSON, H. HABAZAKI a K. SHIMIZU. Anodic film growth on an Al–21at.%Mg alloy. *Corrosion Science*. 2002, vol. 44, issue 5, s. 1133-1142.

[53] FRATILA-APACHITEI, L.E., H. TERRYN, P SKELDON, G.E. THOMPSON, J. DUSZCZYK a L. KATGERMAN. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochimica Acta*. 2004, vol. 49, issue 7, s. 1127-1140.

[54] MOON, S., Y. NAM, C. YANG, Y. JEONG, J. DUSZCZYK a L. KATGERMAN. Growth of anodic oxide films on AC2A alloy in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*. 2011, vol. 53, issue 4, s. 1547-1553.

[55] FORN, A., J.A. PICAS, M.T. BAILE, E. MARTIN, V.G. GARCÍA a L. KATGERMAN. Microstructure and tribological properties of anodic oxide layer formed on Al–Si alloy produced by semisolid processing. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 202, 4-7, s. 1139-1143.

[56] WIELAGE, B., D. NICKEL, G. ALISCH, H. PODLESAK, TH. LAMPKE a L. SHAHZAD, M., M. CHAUSSUMIER, R. CHIERAGATTI, C. MABRU, F. REZAI-ARIA a L. KATGERMAN. Surface characterization and influence of anodizing process on fatigue life of Al 7050 alloy. *Materials*. 2011, vol. 32, issue 6, s. 3328-3335.

[57] WIELAGE, B., D. NICKEL, G. ALISCH, H. PODLESAK, TH. LAMPKE a L. KATGERMAN. Effects of pre-treatment on the growth rate and morphology of hard anodic films on aluminium (EN AW-6082). *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 202, issue 3, s. 569-576.

[58] GRUBBS, C. A., D. NICKEL, G. ALISCH, H. PODLESAK, TH. LAMPKE a L. KATGERMAN. Anodizing of aluminum. *Metal Finishing*. 2007, vol. 105, issue 10, s. 397-412.

[59] GROOVER, M. P. *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems*. 4th ed. Hoboken, NJ: J. Wiley, c2011, xii, 1012 p. ISBN 978-047-0467-008.

[60] EKOCHEM-PPÚ s.r.o. *Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - eloxování* [online]. [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: http://www.ekochem-ppu.cz/Materi%C3%A1ly/Anodicka_oxidace_hliniku_a_jeho_slitin.pdf

[61] TWISK, R., F. WEGMAN a J. VAN. *Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding*. 2nd ed. Burlington: Elsevier Science, 2012. ISBN 9781455731282.

[62] ZHANG, R., K. JIANG, Y. ZHU, H. QI a G. DING. Ultrasound-assisted anodization of aluminum in oxalic acid. *Applied Surface Science*. 2011, vol. 258, issue 1, s. 586-589.

[63] MIRZAEI, M. a M.E. BAHROLOLOOM. Influence of pulse currents on the nanostructure and color absorption ability of colored anodized aluminum. *Vacuum*. 2014, vol. 99, s. 277-283.

[64] JUHL, A. D. a M.E. BAHROLOLOOM. Why it makes sense to upgrade to pulse anodizing. *Metal Finishing*. 2009, vol. 107, 7-8, s. 24-27.

[65] AERTS, T., TH. DIMOGERONTAKIS, I. D. GRAEVE, J. FRANSAER a H. TERRYN. Inluence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 201, 16-17, s. 7310-731.

[66] TSANGARAKI-KAPLANOGLOU, I., S. THEOHARI, TH. DIMOGERONTAKIS, N. KALLITHRAKAS-KONTOS, Y.-M. WANG, H.-H. KUO a S. KIA. An investigation of electrolytic coloring process of anodized aluminum coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 201, issue 6, s. 2749-2759.

[67] ZEMANOVÁ, M., M. CHOVANCOVÁ, TH. DIMOGERONTAKIS, N. KALLITHRAKAS-KONTOS, Y.-M. WANG, H.-H. KUO a S. KIA. New approaches for sealing anodic coatings. *Metal Finishing*. 2005, vol. 103, issue 10, s. 33-34.

[68] HAO, L., B. R. CHENG, TH. DIMOGERONTAKIS, N. KALLITHRAKAS-KONTOS, Y.-M. WANG, H.-H. KUO a S. KIA. Sealing processes of anodic coatings-Past, present, and future. *Metal Finishing* [online]. 2000, vol. 98, issue 12, s. 8-18.

[69] HANG, Y., Y. MA, M. CHEN a J. WEI. Effects of anodizing biodegradable Mg–Zn–Zr alloy on the deposition of Ca–P coating. *Surface and Coatings Technology*. 2013, vol. 228, S111-S115.

[70] LIN, X., X. YANG, L. TAN, M. LI, X. WANG, Y. ZHANG, K. YANG, Z. HU a J. QIU. In vitro degradation and biocompatibility of a strontium-containing micro-arc oxidation coating on the biodegradable ZK60 magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2014, vol. 288, s. 718-726.

[71] *NDT Method Summary* [online]. [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: http://www.ndt-ed.org/GeneralResources/MethodSummary/MethodSummary.htm

[72] ZÁHORSKÝ, Z. *Měření tloušťky vrstev: Layer Thickness Measurement*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D.

[73] TESTIMA. *MĚŘENÍ TLOUŠŤKY VRSTEV: Aplikační zpráva III/04* [online]. [cit. 2014-10-31]. Dostupné z: http://www.vrstvy.eu/image/aplikace

[74] *Metalografie III.: Metody studia povrchových vrstev a povlaků - teorie.* [online]. [cit. 2014-10-31]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_metalografie_3/index.htm

[75] TYKAL, M. *Normalizace struktury povrchu, současný stav a trendy vývoje*. [cit. 2014-10-31]. Dostupné z: http://gps.fme.vutbr.cz/STAH_INFO/41_Tykal_TNK7.pdf

[76] AICHLER, J. *Systém managementu měření*. 55 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Koška, Ph.D.

[77] TAYLOR-HOBSON. *Talysurf CLI: 3D Surface Profiling Systems* [online]. 11/04 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: http://www.f-di.hu/cli_systems.pdf

[78] ČSN EN ISO 4516. *Kovové a jiné anorganické povlaky - Zkoušky mikrotvrdosti podle Vickerse a podle Knoopa*. Praha: Český normalizační institut, 2003.

[79] BLAWERT, C., W. DIETZEL, E. GHALI a G. SONG. Anodizing Treatments for Magnesium Alloys and Their Effect on Corrosion Resistance in Various Environments. *Advanced Engineering Materials*. 2006, vol. 8, issue 6, s. 511-533.

# Seznam použitých zkratek a symbolů

| | |
|---|---|
| PVD | Physical Vapour Deposition – fyzikální depozice z plynné fáze |
| CVD | Chemical Vapor Deposition – chemická depozice z plynné fáze |
| $R_{PB}$ | poměr Pilling-Bedworth |
| $(HOCH_2CH_2)_2O$ | diethylenglykol |
| $Na_2C_2O_4$ | oxalát sodný (šťavelan sodný) |
| $(NH_4)HF_2$ | hydrogenfluorid amonný |
| $V_{SHE}$ | potenciál versus standardní vodíková elektroda |
| pH | stupeň kyselosti |
| hm.% | hmotnostní procenta |
| $Na_2Cr_2O_7$ | dichroman sodný |
| $Na_2Cr_2O_7 . H_2O$ | monohydrát dichromanu sodného |
| $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$ | EDTA sodná sůl |
| EDS | energiově disperzní spektroskopie |
| at.% | atomová procenta |