

к.х.н. Пометун Е.В.,
компания «Алюфиниш
Рус» (Россия)

Dipl.-Chem.
Volker Hänel,
компания «Alufinish GmbH
& Co.KG», (Германия)

Кислотное или щелочное травление?

Особенности травления поверхности металла в процессах анодного оксидирования алюминиевых изделий

Описаны основы процессов двух типов травления (щелочного и кислотного) алюминиевой поверхности в свете их применения в технологиях анодного оксидирования. Проведен сравнительный анализ рассмотренных методов.

Введение

Анодное оксидирование (анодирование) изделий из алюминия (и сплавов на его основе) – это электрохимическое окисление алюминиевой поверхности изделия с целью создания на ней прочной оксидной пленки, обладающей защитными (либо защитно-декоративными) свойствами по отношению к данному изделию. В производственной практике под термином «анодирование» понимают не только образование слоя оксида алюминия как такового, а подразумевают сложный многоступенчатый технологический процесс, каждая из стадий которого оказывает существенное влияние на конечный результат и качество выпускаемой продукции. Конечный вид и качество изделий, прошедших полный технологический цикл анодного оксидирования, определяется множеством факторов: составом обрабатываемого сплава, предысторией производства заготовок и, в большей степени, предварительной подготовкой поверхности.

Предобработка анодируемых заготовок играет ключевую роль в получении заданной текстуры и свойств оксидной пленки. Согласно ГОСТ 9.031-74 параметры шероховатости поверхности Ra (по ГОСТ 2789-73) перед оксидированием для защитных покрытий не должен превышать 10 мкм, а при получении защитно-декоративных < 1,6 мкм. Для до-

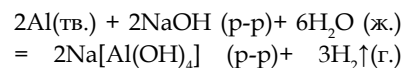
стижения того или иного внешнего вида поверхности применяют различные способы обработки. Как правило, алюминиевую заготовку (очищенную от масляных, механических и других типов загрязнений) подвергают процедуре химического травления, в первую очередь призванной снять с поверхности естественный слой Al_2O_3 . В зависимости от типа травящего раствора текстура поверхности конечного изделия меняется от слабо сатинированной (с различной степенью остаточного блеска) до глубоко матовой. В некоторых случаях химическое травление комбинируют с механической обработкой (щетки, абразивные ленты, шлифовальные круги и т.п.), приводящей к упорядоченной (направленной) структуре поверхности. Применение механической обработки позволяет получать более воспроизводимый результат и устранять дефекты сплава, с которыми «не справляется» химическое воздействие.

Травление щелочными растворами

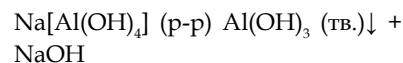
По европейской классификации [ISO 7599:2010(E)] различают девять способов предварительной обработки анодируемых изделий, включающих, как только химическое или только механическое воздействие, так и их комбинацию. Два из них – так называемые «Е0» и «Е6» – наиболее распространенные типы химического травления,

не требующие механической обработки. Первый – самый простой. В этом случае поверхность только обезжиривается и грубо протравливается. Все дефекты (царапины и т.п.) остаются видимыми, и изделия имеют естественный цвет металла. В случае же Е6 механические дефекты визуально сглаживаются и поверхность становится матовой. По этой причине такой тип травления часто называют «матированием» или «сатинированием».

В настоящее время (особенно в случае анодирования алюминиевых профилей) матирование проводят в щелочных растворах с различными добавками при высокой концентрации растворенного алюминия. При этом с поверхности изделий в раствор переходит сравнительно большое количество алюминия (50 – 100 г/м²). Процесс щелочного травления алюминиевой поверхности протекает по реакции:



Растворение алюминия, однако, не останавливается на стадии образования тетрагидроксиалюмината натрия, и в растворе ванны всегда реализуется химическое равновесие:



Гидроксид алюминия выпадает в осадок, образуя твердый налет на

поверхностях ванны и оборудования (особенно на нагревательных элементах). Равновесие при этом смещается вправо. Очевидно, что данный побочный процесс крайне нежелателен с технологической точки зрения. Введение в раствор травления различных специально разработанных добавок (таких, как Alufinish Steinex 22 и препараты серии Alufinish Alfisatin) позволяет удерживать алюминий в растворенном состоянии (в форме алюмината), а также разрушать центры кристаллизации гидроксида алюминия, переводя его в легко устранимый осадок. Следует, однако, иметь в виду, что возможности применяемых присадок не безграничны. Для поддержания тетрагидроксиалюмината в стабильном состоянии необходимо, чтобы содержания щелочи в растворе было достаточно для смещения равновесия влево. Уменьшение температуры также сильно влияет на вероятность выпадения осадка, что надлежит принимать во внимание, например, при добавлении холодной воды в ванну. Кроме того, как уже было сказано, состав обрабатываемого сплава может оказывать существенное влияние на конечный результат. По существующим стандартам, защитной и защитно-декоративной отделке методом анодирования подвергают полуфабрикаты из алюминия марок АД0, АД1 и его сплавов марок АМц, АМр0,5, АМр2, АМр4, АД31, АД35, 1915, 1935 (ГОСТ 9.031-74). Наиболее популярным в России является экструзионный сплав АД31. В связи с тем, что допустимые интервалы содержания основных компонентов лежат в довольно широких пределах, в каждом отдельном случае при выборе той или иной добавки следует учитывать действительный состав обрабатываемых изделий. Наиболее существенное влияние на качество конечного продукта оказывают такие компоненты, как кремний, цинк, медь, железо и магний. В частности, повышенное содержание железа и кремния

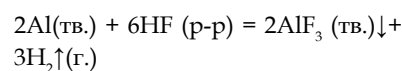


может стать причиной неравномерного протравливания поверхности и, как следствие, ухудшению декоративных свойств, а цинка – возникновения так называемого «эффекта отблеска». Компания Alufinish GmbH & Co.KG рекомендует различные добавки в ванны щелочного травления серии Alfisatin. Одной из последних разработок в этой области является препарат Alfisatin 357, применение которого позволяет обрабатывать специальные (высоколегированные) алюминиевые субстраты и даже дешевый вторичный материал, не опасаясь за качество конечных изделий.

Травление в кислотных растворах. Сравнение двух способов травления

В силу того, что, как уже отмечалось, при щелочном травлении Е6 механические дефекты (царапины и пр.) только сглаживаются, но не устраняются полностью, иногда применяют кислотное «матирование». В последнее время за пределами Евросоюза наблюдается повышенная активность со стороны некоторых организаций-производителей химических препаратов по попыткам внедрения подобных процессов с целью получения глубоко матовой поверхности. Так как алюминий, содержащий естественную пленку ок-

сида, плохо растворим в кислой среде, такие препараты содержат большое количество соединений фтора (NH_4HF_2 и HF), позволяющих «активировать» поверхность. Процесс травления алюминия в этом случае можно упрощенно описать следующей схемой реакции:



К основным преимуществам кислотного травления относят возможность скрыть (при низкой степени стравливания) механические дефекты, возникшие в результате некачественной экструзии профиля, и получить степень остаточного блеска 4 – 5 %.

С другой стороны от кислотного метода в настоящее время многие предприятия в странах Западной Европы отказались. Причин тому несколько. Во-первых, при кислотном травлении изделия приобретают молочно-белый матовый оттенок, который редко когда устраивает конечного потребителя. Во-вторых, в результате развития современного оборудования и культуры производства на рынок все меньше выходит бракованного профиля, поэтому необходимость скрывать «экструзионные» дефекты постепенно отпала. Третья причина – это экологическая проблема, возникающая при кислотном травлении. В силу того, что при таком травлении применяются высокотоксичные соединения фтора высокой концентрации, приходится уделять повышенное внимание к обработке отработанных растворов. Увеличивается количество реагентов, необходимых для нейтрализации растворов, а образующийся при этом шлам содержит сравнительно большое количество фторида кальция (т.е. увеличивается стоимость конечной утилизации). Следует также учитывать (см. схему реакции), что в результате собственно процесса травления образуется нерастворимый фторид

Критерий	Травление E6 по технологии Alufinish Alfisatin	Травление кислотой в присутствии фторидов
Требование специальной маркировки препарата	добавка не требует специальной маркировки	маркируется как «токсично» или «очень токсично», «вызывает коррозию»
Материал ванн	можно использовать стальные ванны	материал ванн: устойчивый к действию фторидов (высоколегированная нержавеющая сталь)
Внешний вид	полуматовая или матовая поверхность	глубоко-матовая, но мало привлекательная поверхность
Стандартизация в ЕС	E6 – стандартизованный способ травления (см. German DIN 17 611)	не является травлением E6; не описано в спецификациях Qualanod
Характер шлама	Al(OH) ₃ нетоксичен , маркировка не требуется	AlF ₃ вреден , маркируется
Вторичная переработка отработанного раствора	отработанный раствор можно перерабатывать в производстве коагулянтов для очистки сточных вод	вредные отходы; вторичной переработке не подлежит
Вытяжное оборудование	не требует специальной системы вытяжки	необходима специальная система вытяжки
Характер образующихся паров	выделяющийся газообразный водород, образует аэрозоли, содержащие молекулы NaOH, с характерным запахом при высоком содержании щелочи; вызывает ожоги	выделяющийся газообразный водород, образует аэрозоли, содержащие молекулы HF, без характерного запаха, что затрудняет раннее обнаружение опасности; очень токсично при вдыхании , контакте с кожей и проглатывании
Влияние на другие стадии технологического процесса	при правильно проведенных последующих промывках и осветлении, риск потери качества минимален	возникает риск загрязнения фторидами всей линии за счет переноса растворов изделиями; фториды «отравляют» ванну горячего уплотнения (несколько мг/л достаточно, чтобы блокировать процесс уплотнения), что приводит к дополнительным расходам, связанным с необходимостью частого обновления раствора ванны
Законодательные ограничения по фтору	не содержит токсичных соединений фтора	требуется специальное оборудование для обработки стоков, чтобы избежать административной ответственности за несоблюдение ограничений по предельному содержанию фторидов (в Германии, например, макс. 50 мг/л)

алюминия, требующий постоянной фильтрации и направления на утилизацию. При дневной производительности линии анодирования в 1500 м² может образовываться от 28 до 37 кг AlF₃. Кроме того, возникает необходимость в дополнительных ваннах промывки (по сравнению со щелочным травлением, линия увеличивается, как минимум, на две ванны). Это в свою очередь приводит к повышенному расходу промывочной воды почти вдвое. Для сравнения: типовая линия анодирования с электролитическим окрашиванием, где реализовано щелочное травление E6, требует 3340 литров воды в час; аналогичная же линия с кислотным травлением – уже более 6000 литров. В приведенной ниже таблице представлено сравнение щелочного травления алюминия по технологии

Alufinish с кислотным травлением, проводимым в присутствии соединений фтора, по различным критериям.

Заключение

Из приведенной сравнительной характеристики кислотного и щелочного способов травления можно заключить следующее. В современных условиях, применение растворов кислот для удаления с поверхности естественного слоя оксида – неэффективный подход ни с экономической, ни с экологической точек зрения. При кажущейся на первый взгляд дешевизне и удобстве кислотного метода травления, более подробное рассмотрение выявляет массу технологических и финансовых трудностей, с которыми может стол-

кнуться производство, реализовавшее данный подход. Компания Alufinish GmbH & Co.KG рекомендует без острой необходимости (в отдельно взятых случаях, например, при производстве точных оптических приборов, где степень стравливания алюминия играет критическую роль) не прибегать к кислотному способу травления. Инновационные разработки, такие как препарат Alufinish Alfisatin 357, позволяют щелочному методу существенно выигрывать по сравнению с кислотным способом травления алюминиевых изделий при подготовке к анодному оксидированию.

Представленные в публикации материалы основаны на практическом опыте сотрудников компаний Alufinish GmbH & Co.KG и «Алюфиниш Рус».

alu finish

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ –
ПРЕКРАСНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ
ДЕКОРАТИВНОГО ОФОРМЛЕНИЯ
И ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

КАЧЕСТВЕННАЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ
ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТЕЙ
МЕТАЛЛОВ ПЕРЕД ОКРАСКОЙ

тел. +7(495)232-6443
<http://alufinish.ru>
info@alufinish.ru



ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ И АНАЛИЗА СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ



Компания Helmut Fischer (Германия) и ее представитель в России – ООО «АСК-РЕНТГЕН» предлагают оборудование для любого вида измерений:

- Приборы для измерения толщины покрытий следующими методами: магнитно-индукционным, вихретоковым, бета-рассеяния, кулонометрическим
- Приборы для анализа состава материала энергодисперсионным рентгено-флуоресцентным методом
- Приборы для измерения микротвердости в соответствии со стандартом DIN EN ISO 14577-1
- Приборы для измерения электропроводности немагнитных металлов
- Приборы для измерения содержания феррита в аустенитных и дуплексных сталях
- Приборы для тестирования пористости электроизоляционных покрытий
- Приборы для тестирования качества сцепляемости анодированных покрытий по алюминию.



195220 Санкт-Петербург, а/я 156
тел.: (812) 448 18 80
факс: (812) 448 18 89

www.ASK-Roentgen.ru
www.Helmut-Fischer.ru