

В связи с растущим интересом к процессу анодирования со стороны предприятий строительного сектора и в особенности мебельной промышленности, наша компания решила посвятить этому процессу цикл статей. В этих статьях мы попытаемся в простой и доступной форме рассказать об основных этапах и особенностях этого процесса, расскажем о последних разработках, дающих возможность получать различные цветовые и декоративные эффекты. Отдельной темой станет аппаратное обеспечение процесса анодирования и окрашивания алюминиевых изделий. Подробно остановимся на теме применяемых в процессе анодирования химических препаратов, расскажем о последних разработках в этой области. Надеемся, что эта тема будет интересна читателям и привлечет внимание специалистов, работающих в этом направлении.

С уважением, компания «Алюфиниш Рус».

Процесс анодирования алюминия. Общие принципы и технологические особенности.

Для чего нужно анодировать алюминий, ведь он и так хорошо выглядит после обработки на станке или экструзии (экструзия - процесс изготовления алюминиевого профиля при помощи пресса)? Дело в том, что как многие металлы алюминий подвержен коррозии и без защитного покрытия быстро разрушается при воздействии неблагоприятных факторов.

Сразу после механической обработки алюминий взаимодействует с кислородом воздуха, поэтому при нормальных условиях поверхность всегда покрыта тонкой оксидной пленкой. Структура пленки и ее состав зависят от воздействия атмосферных явлений. Но алюминий всегда имеет барьерную пленку толщиной 2-3 нм. Эта пленка защищает металл от дальнейшего окисления и обладает превосходной электропроводностью

Барьерный оксид образуется на чистом алюминии, при комнатной температуре и имеет аморфную структуру (не кристаллическую) и поэтому не является хорошей защитой от коррозионных процессов.

Для того, чтобы надежно защитить алюминий необходимо создать на его поверхности кристаллическую оксидную пленку толщиной 20-30 микрон. На следующих этапах процесса эта пленка может быть окрашена или может сохранить естественный цвет. Возможно так же получение различных декоративных эффектов, таких как зеркальная поверхность, матовая и полуматовая поверхность, имитация полированной и шлифованной нержавеющей стали.

Прежде чем приступить к процессу анодирования необходимо очистить поверхность алюминия от загрязнений и убрать оксидную пленку. Для этого проводят процессы обезжиривания и травления.

Обезжиривание может происходить по следующим схемам:

- 1) Обезжиривание слабыми щелочами, промывка, щелочное травление, промывка
- 2) обезжиривание слабыми щелочами, щелочное травление, промывка
- 3) кислотное травление и обезжиривание в одной ванне, промывка

Различают химическое и электрохимическое травление поверхности

Химическое травление-удаление оксида с поверхности металла при помощи кислых или щелочных растворов, получение матовой поверхности.

Электрохимическое - происходит с использованием электрического тока, осуществляется и на катоде и на аноде.

Травление алюминия и его сплавов ведут как в щелочных так и в кислотных растворах, но растворение пленки $Al(OH)_3$ происходит лучше в щелочах. После травления и промывки идет нейтрализация и осветление в 15-20% растворе азотной кислоты при $t=20-25^{\circ}C$, этот процесс называют декапированием.

В линии анодирования мы имеем одну ванну обезжиривания и две ванны травления. Ванна травления – Е6, где происходит щелочное травление, более длительное по времени, чем последующее щелочное травление в ванне с Е0. Далее следует промывка теплой водой, промывка в двух ваннах с каскадной системой и дополнительным орошением деталей водой при выходе подвески из последней ванны, тем самым обеспечивается высокая степень чистоты деталей и исключается перенос травильного раствора в ванны анодирования.

Для получения декоративного эффекта зеркальной или полированной поверхности после травления и промывок выполняют процесс полирования.

Существует два метода полирования - химическое и электрохимическое.



Химическое полирование происходит двумя способами

А) с использованием азотной кислоты, в результате получаем сильно глянцевые поверхности или зеркальную полировку.

Б) без использования азотной кислоты получаем матово-глянцевые поверхности.

Электрохимическое полирование происходит без участия азотной кислоты, получаем поверхности от просто глянцевых до зеркально-глянцевых.

После процесса полирования так же следует несколько промывочных ванн для полной очистки поверхности от остатков рабочего раствора.

Справедливости ради следует отметить, что получение глянцевых и зеркальных поверхностей возможно лишь в том случае если предварительно производился процесс Е8 (предварительное механическое шлифование и полирование поверхности). Кроме технологического существует еще экономический аспект этого процесса. Дело в том, что процесс химического или электрохимического полирования очень дорог по причине большого расхода рабочего раствора (250 – 400 гр.\ м. кв.), а в сочетании с затратами на предварительную механическую обработку стоимость обработки единицы площади получается очень высокой. Поэтому, как правило процесс полирования применяют для деталей с небольшой площадью поверхности, таких например как мебельная фурнитура.

Осветление

После процесса травления, на поверхности алюминия может остаться черный нагар. Этот нагар тем больше, чем ниже чистота алюминия, то есть чем больше компонентов в сплаве. Особенно сильно чернота образуется на сплавах, содержащих медь.

Сплавы содержат частицы оксидов, кремний и другие вещества, которые не растворимы в растворе щелочи и не прочно удерживаются на поверхности. Налет обычно удаляется, погружением детали в кислый раствор, 25-50% азотной кислоты при комн. температуре.

Почернения удаляются достаточно быстро даже со сплавов с высоким содержанием меди. Обычно достаточно 3-5 минут, для получения чистой поверхности.

Осветление проводят также с серной кислотой, с добавлением специальных добавок. Этот процесс также называется деоксидирование или нейтрализация.

Далее следует процесс непосредственно процесс анодирования т.е. создание защитной кристаллической структуры на поверхности алюминия.

Процесс анодирования

Процесс, в результате которого, происходит образование на поверхности металла высокопористых оксидных слоев алюминия, этот процесс является электрохимическим.

Существуют два вида оксидных пленок барьерная и пористая.

Барьерная - оксидная пленка растет в нейтральных растворах, в которых оксид алюминия трудно растворим. Преимущественно это бораты аммония, фосфаты или тартраты.

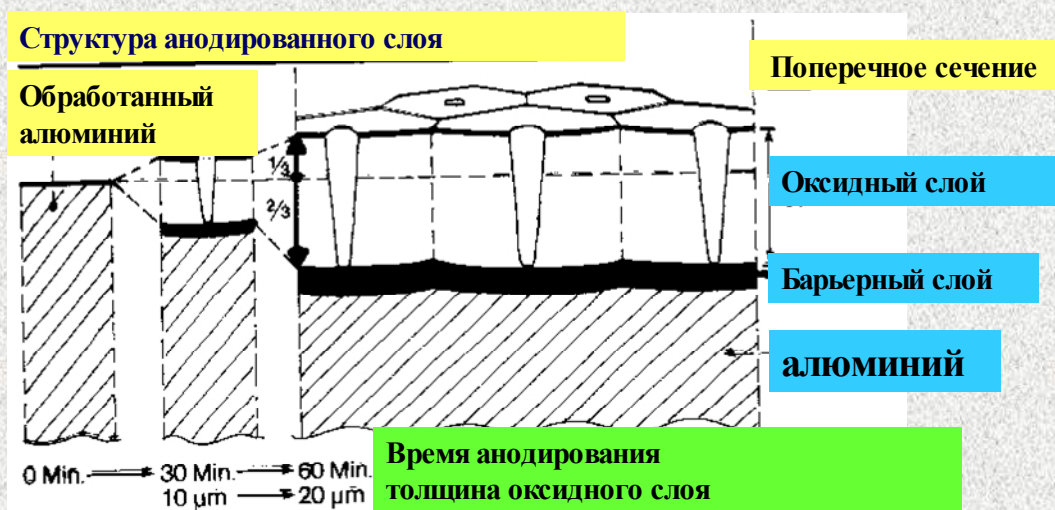
Пористая - оксидная пленка растет в кислых электролитах, в которых оксид может не только осаждаться, но и растворяться. Наиболее широко используется разбавленная серная кислота H_2SO_4 . Можно также использовать щавелевую и фосфорную к-ты.

Рассмотрим подробнее процесс образование этих пленок:

В первые секунды анодирования на алюминии образуется барьерный слой, сначала формирующийся в активных центрах на поверхности металла. Из этих зародышей вырастают полусферические линзообразные микроячейки, срастающиеся затем в сплошной барьерный слой. При соприкосновении с шестью окружающими ячейками образуется форма гексагональной призмы с полусферой в основании. Под влиянием локальных воздействий ионов электролита в барьерном слое зарождаются поры (в центре ячеек), число которых обратно пропорционально напряжению. В поре толщина барьерного слоя уменьшается, и, как следствие, увеличивается напряженность электрического поля, при этом возрастает плотность ионного тока вместе со скоростью оксидирования. Но, поскольку растет и температура в поровом канале, способствующая вытравливанию поры, наступает динамическое равновесие, и толщина барьерного слоя остается практически неизменной.

Анодирование

Alu
Finish



При действии электрического тока, вода окисляется с выделением кислорода. Анионы кислорода начинают свое движение по направлению к аноду (к границе металл/оксид), чтобы вступить в реакцию с алюминием, с образованием оксида. В свою очередь катионы алюминия начинают свое движение по направлению к катоду (к границе оксид/электролит), чтобы вступить в реакцию с водой, с образованием оксида. Новые оксиды располагаются по обеим сторонам барьера. Толщина пленки пропорциональна плотности тока (A/cm^2). Подаваемое напряжение повышается пропорционально толщине оксида и при комнатной температуре.

Пористые пленки- растут преимущественно в разбавленной серной кислоте, обычно 10%, но в производстве используют и фосфорную, хромовую, щавелевую и смесь неорганических и органических кислот. Общая особенность этих ванн – возможность сохранять относительно высокую концентрацию алюминия в растворе. Это важно, так как большая часть алюминия, который окисляется не остается в пленке и переходит в раствор. Например при анодировании в серной кислоте около 60% окисленного алюминия остается в пленке, а остальное переходит в раствор.

Легко могут быть получены пористые пленки толщиной 100нм. Это в 100раз больше, чем самая толстая барьерная пленка. Отсутствует необходимость в высоком напряжении для создания толстой пористой пленки из-за ее уникальной структуры.

Оксид имеет ячеистую структуру, в центре каждой ячейки находится пора.

Размеры ячеек и пор зависят от состава ванны, температуры и напряжения. Прекрасные поры образуются при экстремально высокой плотности тока. Диаметр ячейки в пределах 50-300 нм, диаметр пор обычно составляет от $1/3$ до $1/2$ от диаметра ячейки.

Плотность заселения ячеек от 10 до более чем 100 на μm^2 .

Соотношение может достигать даже 1000:1.

Изменяя температуру раствора в ванне анодирования мы можем получить разную структуру слоя:

-уменьшение температуры на 10С приводит к твердому анодированию -обычно получают в серной кислоте при низкой температуре. Получаются покрытия с большими ячейками и маленьким диаметром пор. Покрытие получается очень твердое и прочное.

-повышение температуры приводит к увеличению пор, что хорошо для последующего окрашивания оксидной пленки.

Заключительная обработка

состоит из двух главных процессов - **окрашивания и уплотнения.**



Пористая структура незакрепленного анодированного слоя обладает высокой способностью к адсорбции красок, жиров, масел и др. веществ.

Существуют различные способы окрашивания анодированного слоя. Погружение анодированной пластины в раствор красителя приводит к интенсивной окраске пластины со всех сторон.

Для этого используются водные либо органические растворы красителей.

Молекулы красителя при этом должны быть меньше размеров пор анодированного слоя.

Средний диаметр пор анодированного слоя составляет 0,075 микрон.

Поскольку диаметр молекул белого красителя превышает размер пор, окраска в белый цвет не представляется возможной.

Существует три вида окрашивания анодированных деталей:

1. Химическое окрашивание
2. Электролитическое

3. Химическое и электрохимическое окрашивание –двухступенчатый процесс

Изделие окрашивается после анодирования и нескольких промывок, температура ванны зависит от цвета красителя и обычно 55-65С. Некоторые красители могут использоваться при комнатных температурах, но устойчивость к атмосферным осадкам у таких покрытий низкая. Красящий пигмент (комплекс металла с красителями) может быть органическим или неорганическим.

Эти пигменты проникают только во внешнюю часть пор анодированного оксида и поэтому оксидные покрытия, окрашенные такими красителями не имеют такой глубины цвета, как покрытия, полученные электролитическим окрашиванием, где пигмент осаждается на дне пор анодной пленки (обычно олово или никель).

Осаждение металла меняет оптические свойства покрытия, а что бы добиться желаемого цвета, контролируется толщина осаждаемого металла. Такие покрытия имеют превосходную высокую стабильность по сравнению с простым окрашиванием. Сейчас можно добиться окрашивания многими цветами например голубой, красный, желтый, зеленый и черный.

Химическое окрашивание за последние годы было значительно улучшено, но до сих пор оно не достигает такой устойчивости как при использовании других методов. Химическое окрашивание должно быть ограничено внутренним использованием, т.е. детали должны использоваться только в помещении.

Электролитическое окрашивание - также двухступенчатый процесс. Выполняется, погружением изделий в ванну окрашивания после анодирования и промывок. Отличие от химического окрашивания состоит в применении электрического тока. Красящее вещество тоже другое. Возможно применение и постоянного и переменного тока. Электролит для окрашивания обычно состоит из кислоты с добавлением сульфата никеля, олова, кобальта или меди. Под действием электрического тока, частички металла размещаются на дне анодированных пор, поры затем уплотняются.

РН раствора между 1 и 5,5 (зависит от ионов металла), плотность тока между 0,1 и 0,5А/дм² и напряжение от 5 до 20 V.

Температура между от 15 до 35С.

Получают покрытия светло-коричневые, коричневые, розовые, красно-коричневые и черные. Такие покрытия хорошо эксплуатируются на улице.

Процесс уплотнения -закрывание анодированных пор.

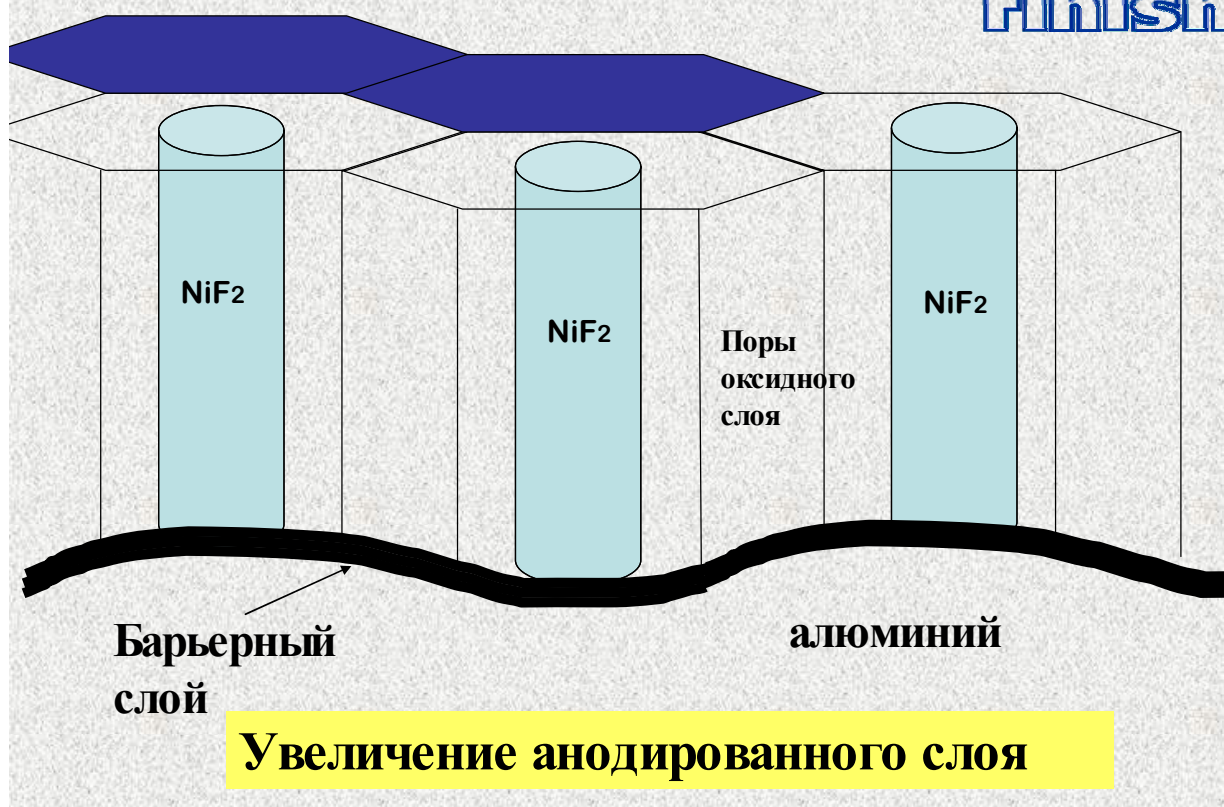
Как и любой процесс, уплотнение требует для себя предварительной подготовки состоящий из нескольких промывок.

Различают горячее и холодное уплотнение.

В процессе уплотнения поры закрываются и краситель изолируется от внешней среды и становится недоступным для воздействия агрессивных компонентов окружающей среды. Правильно анодированный и закрепленный оксидный слой также является очень устойчивым к истиранию. Конверсия сопровождается увеличением объема и образуются своего рода мостики, которые закрывают поры. Этот процесс объясняется тем, что оксид алюминия адсорбирует горячую воду и объем повышается. Если температура слишком низкая, то образуются мягкие и менее прочные покрытия. Очень важно, чтобы вода в ванне уплотнения была очень чистой.

Процесс холодного уплотнения

Alu
Finish



Холодное уплотнение – процесс идет при более низкой температуре, чем конверсионное горячее уплотнение которое протекает при 95 С. Высокая стоимость за электроэнергию, заставляет многие компании искать пути, для снижения этих затрат. Системы для холодного уплотнения содержат фторид и кремний составляющие в присутствии солей никеля и часто водно-спиртовые смеси. Водно- спиртовые растворители снижают растворимость солей способствуют осаждению в порах анодированной пленки. Поры закупориваются солями никеля, фторидами или силикатами. Типичные растворы для холодного уплотнения содержат никель и фторид.

Температура холодного уплотнения около 30С, время 0.8-1.2 мин/микрон.

На практике для получения высокого качества применяют оба процесса, поочередно, сначала холодное уплотнение, а затем горячее.

На этом процесс анодирования заканчивается, мы получаем покрытие с замечательными оптическими и технологическими свойствами. Анодированные изделия могут служить десятилетиями без изменения своих декоративных свойств. Защитные свойства анодных пленок таковы, что могут защитить детали от самых агрессивных воздействий. Эти замечательные свойства давно оценили производители автомобилей, строители, военные, авиа-производители.

Достаточно сказать, что в развитых странах доля анодированного строительного профиля значительно превосходит долю окрашенного (в нашей стране пока, к сожалению наоборот).

В данной статье мы лишь кратко рассмотрели основные этапы этого процесса, в дальнейшем мы планируем более подробно рассказать об особенностях каждого из этапов анодирования, возможных ошибках и путях повышения качества конечной продукции.