



www.smk-t.ru

Технология анодирования алюминиевых изделий

Анодирование в обобщенном смысле – это электрохимический процесс образования стабильных оксидных покрытий на поверхности металлов. Анодные покрытия на алюминии могут формироваться с применением большого количества электролитов при постоянном токе, переменном токе или их комбинации. Для анодирования алюминиевого проката обычно применяются электролиты только на основе серной кислоты, иногда с добавкой щавелевой кислоты.

Различие между анодированием и окрашиванием

Анодное покрытие образуется в результате реакции алюминия с ионами электролита. Получаемое покрытие имеет больший объем, чем исходное алюминиевое основание. Поэтому после анодирования обычно происходит увеличение размеров изделия. При обычном сернокислом анодировании это увеличение размера составляет около одной трети толщины анодного покрытия.

Основное «размерное» отличие между анодным покрытием и слоем краски на алюминиевом изделии заключается в следующем. Анодное покрытие образуется *из* самого алюминия, тогда как слой краски, например, жидкой, дополнительно наносится *на* поверхность алюминия (рисунок 1).



Рисунок 1 – Размерные различия между анодным покрытием и слоем краски

Процесс анодирования алюминиевых изделий.



www.smk-t.ru

SMK-T.ru

Существует много способов анодирования алюминиевых изделий в зависимости от их размеров. Например, алюминиевые заклепки, можно анодировать насыпью с помощью специального вращающегося барабана. Прессованные алюминиевые листы, которые обычно имеют длину до 6 метров.

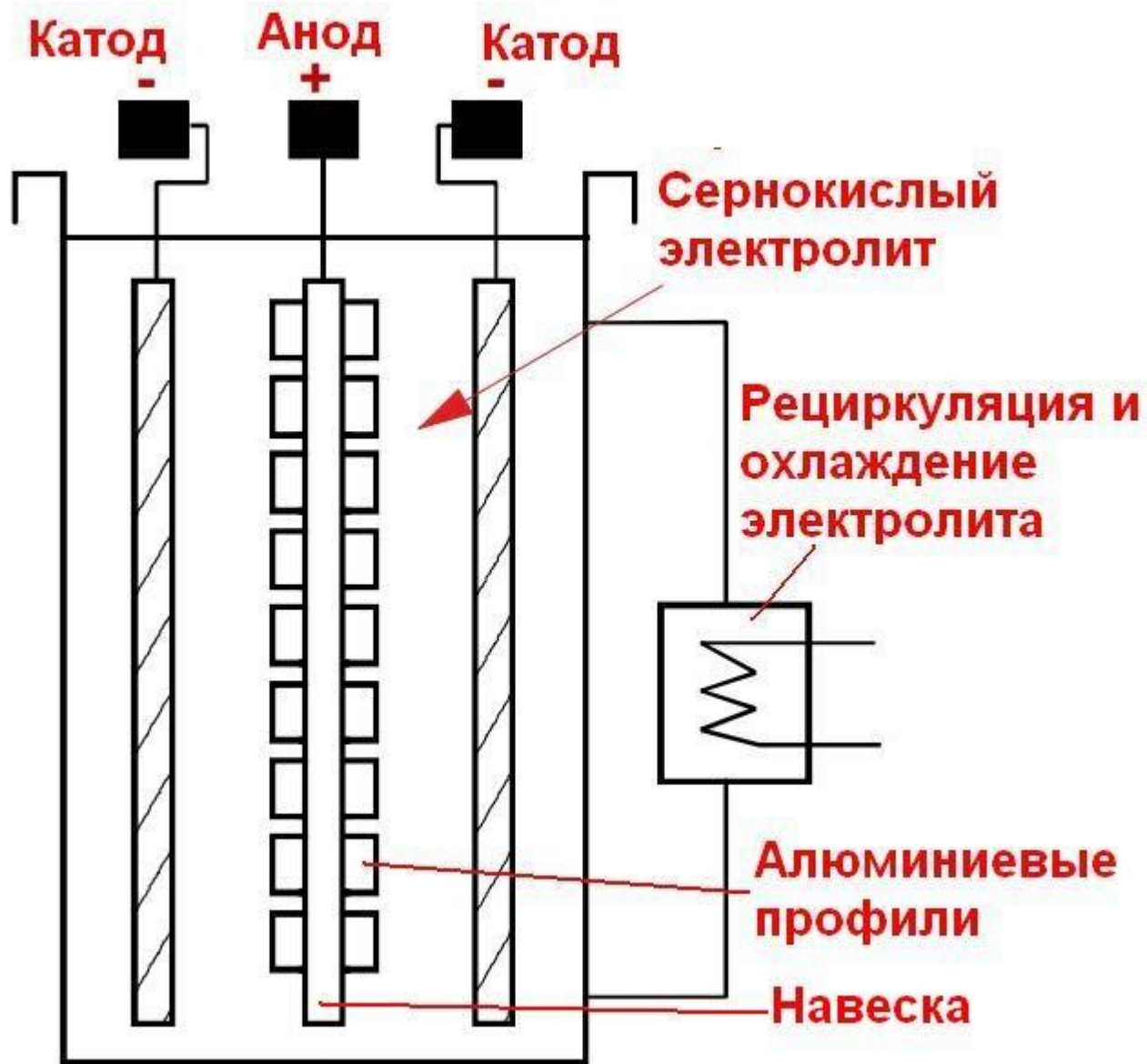
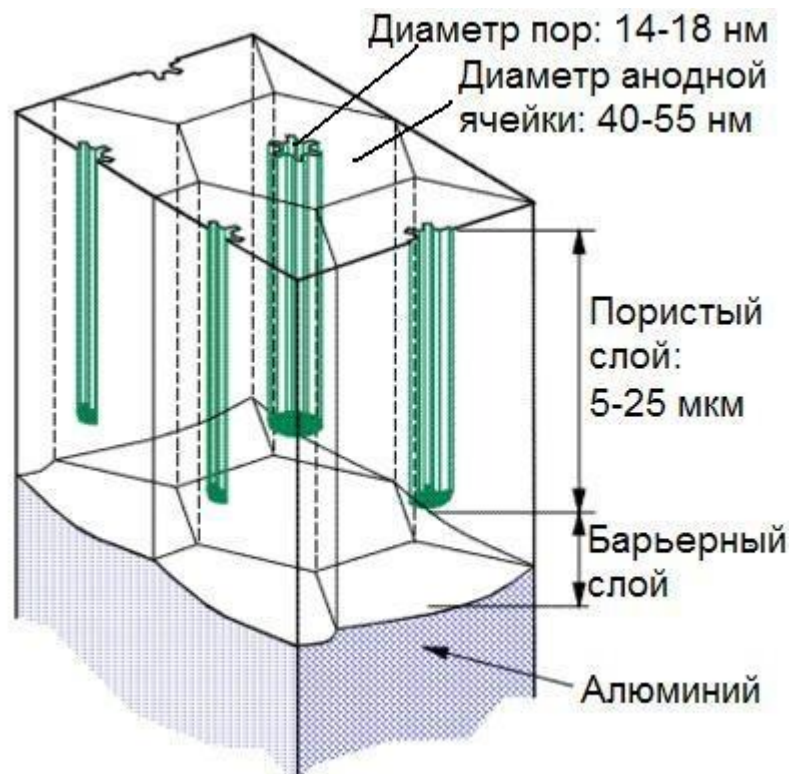


Рисунок 2 – Схема процесса анодирования навески алюминиевых профилей [2]

В качестве источника тока при анодировании алюминия могут применяться источники постоянного или переменного тока, а также их комбинация. В стандартном серноокислом анодировании обычно применяют выпрямители постоянного тока с напряжением 24 вольт.

Структура анодного покрытия

Известно, что анодное покрытие состоит из двух слоев. Пористый слой оксида алюминия вырастает на относительно тонком сплошном слое, который называют барьерным слоем (рисунок 3). Толщина этого барьерного слоя зависит от состава электролита и технологических параметров анодирования.





www.smk-t.ru

Рисунок 3 – Структура анодной ячейки

При сернокислым анодированием скорость роста пористого слоя постоянна при постоянной плотности тока. При плотности тока $1,3 \text{ А/дм}^2$ она составляет $0,4 \text{ мкм/мин}$. Так как толщина барьерного слоя остается постоянной, то эта скорость роста должна соответствовать скорости растворения оксида алюминия внутри поры.

Размеры оксидных ячеек анодного покрытия зависят от технологических параметров анодирования. Типичные размеры анодных ячеек для сернокислового анодного покрытия [2]:

- Диаметр пор: 14,5-18 нм
- Плотность размещения пор: $40-80 \cdot 10^9 \text{ пор/см}^2$
- Диаметр ячейки: 40-53 нм
- Пористость: 15 %
- Толщина барьерного слоя: 14-18 нм
- Толщина пористого слоя: 5-25 мкм

Технологические параметры сернокислового анодирования

Сернокислый электролит

Для анодирования алюминиевых прессованных изделий во всем мире обычно применяют электролиты на основе серной кислоты.

Qualanod задает для сернокислового электролита следующие параметры [2]:

- Концентрация свободной серной кислоты должна быть не выше 200 г/л при колебании внутри интервала 10 г/л от заданной величины;
- Концентрация алюминия должна быть не выше 20 г/л , предпочтительно в интервале от 5 до 15 г/л .

Температура ванны анодирования

Указания Qualanod по температуре ванны анодирования [2]:

- для заданной толщины анодного слоя 5 мкм и 10 мкм : не выше $21 \text{ }^\circ\text{C}$
- для заданной толщины анодного слоя толщину 15 мкм , 20 мкм и 25 мкм : не выше $20 \text{ }^\circ\text{C}$.



www.smk-t.ru

Плотность тока

Qualanod рекомендует среднюю плотность тока [2]:

- 1,2 – 2,0 А/дм² для анодного покрытия толщиной 5 мкм и 10 мкм
- 1,4 – 2,0 А/дм² для анодного покрытия толщиной 15 мкм
- 1,5 – 2,0 А/дм² для анодного покрытия толщиной 20 мкм
- 1,5 – 3,0 А/дм² для анодного покрытия толщиной 25 мкм.

Алюминиевые сплавы для анодированных изделий

Для алюминиевых изделий из листового проката, которые будут подвергаться анодированию, обычно применяют сплавы серии 5000 с некоторыми ограничениями по содержанию магния и кремния, а также примесных элементов, таких как, железо, медь и цинк.

Обычно, чем чище алюминий и чем меньше в нем легирующих элементов, тем лучше он анодируется. Повышенное содержание примесей в сплаве приводит к образованию в анодном покрытии включений, которые неблагоприятно влияют на однородности его внешнего вида.

Изменение толщины анодного покрытия в ходе анодирования

Толщина готового анодного покрытия зависит от общей длительности анодирования. Однако скорость роста толщины покрытия зависит от нескольких факторов, таких как, состав электролита, плотность тока и текущая длительность обработки.

В ходе анодирования происходят два конкурирующих процесса (рисунок 4):

- непрерывный рост толщины анодного покрытия и
- растворение анодного покрытия под воздействием электролита.

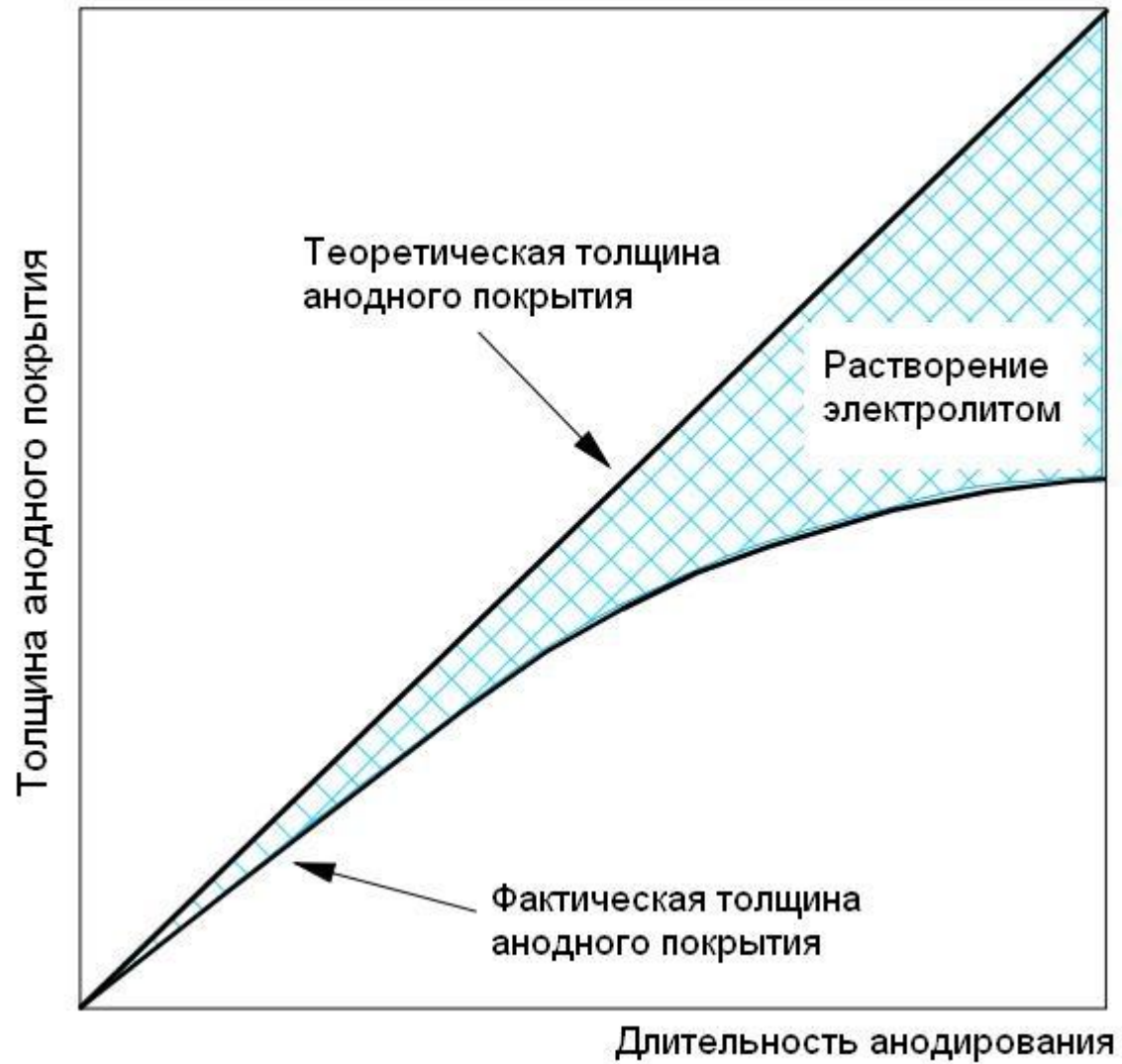


Рисунок 4 – Изменение толщины покрытия в ходе анодирования [2]

Теоретическая величина толщины покрытия при постоянной плотности тока подчиняется известному закону Фарадея. Из этого закона следует, что оксид алюминия растет пропорционально количеству электричества, которое проходит через анод (алюминиевый профиль).



www.smk-t.ru

SMK-T.ru

Влияние температуры электролита

Увеличение температуры электролита приводит к пропорциональному увеличению скорости растворения образующегося анодного покрытия. В результате анодное покрытие становится более тонким, более пористым и более мягким.

Влияние плотности тока

Интервал плотности тока, который применяется в стандартном анодировании составляет от 1 до 2 А/дм² и в некоторых случаях - до 3 А/дм². Плотность тока ниже 1 А/дм² дает мягкие, пористые и тонкие покрытия. С увеличением плотности тока анодное покрытие формируется быстрее и с относительно меньшим растворением электролитом. Поэтому покрытие получается более твердым и менее пористым.

Влияние концентрации серной кислоты

Влияние повышенной концентрации серной кислоты на формирование анодного покрытия аналогично повышению температуры, хотя влияние температуры является более существенным. Высокая концентрация серной кислоты может ограничивать возможность получения анодного покрытия большой толщины из-за повышенной способности электролита растворять формирующийся пористый оксид алюминия.

Цветное анодирование

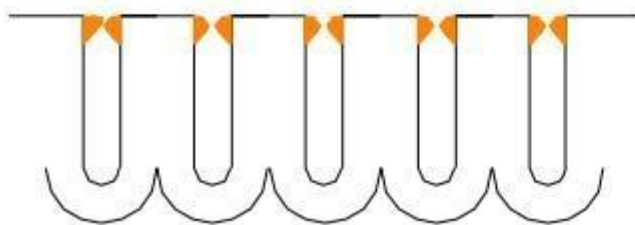
Для получения цветного анодного покрытия на алюминиевых изделиях применяют два основных метода окрашивания (рисунок 5) :

- Адсорбционное окрашивание
- Электролитическое окрашивание

Адсорбционное окрашивание

Алюминиевые листы с бесцветным анодным покрытием без наполнения пор погружают в водный раствор органического или неорганического красителя. Поглощение красителя производится только на 3-4 микрона в глубину пор анодного покрытия (рисунок 5). Затем покрытие подвергают наполнению. Обычно применяют горячие растворы красителей – от 55 до 75 °С, а длительность окрашивания – от 5 до 15 минут, иногда – 30 минут. Оптимальный диапазон величины рН раствора обычно составляет от 5 до 6.

Адсорбционное окрашивание



Электролитическое окрашивание

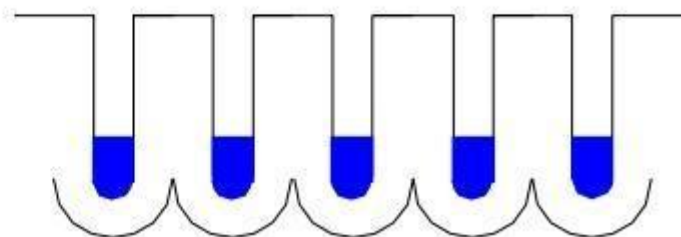


Рисунок 5 – Основные методы окрашивания анодированных алюминиевых изделий [2]

Электролитическое окрашивание

Электролитическое окрашивание заключается в погружении анодированного изделия в раствор, содержащий соли металлов и приложении к нему переменного и постоянного электрического тока. В таких условиях на дне пор образуется металлический осадок. Цвет анодного покрытия зависит от состава электролита. Такие металлы, как олово, никель и кобальт, дают цвета от бронзового до черного, медь дает красный цвет.

Цвет в определенной степени не зависит от толщины анодного покрытия, а зависит в основном от количества осажденного в поры металла. Так, 200 мг олова на квадратный метр поверхности дает светлую бронзу, 2000 мг – черный цвет [2].

Свойства анодного покрытия после электролитического окрашивания в целом аналогичны обычному (бесцветному) анодному покрытию. Стойкость цвета к воздействию солнечного света для большинства электролитов значительно выше, чем для адсорбционного окрашивания.

Наполнение анодных покрытий

Наполнение анодного покрытия – бесцветного и цветного – это последний технологический этап процесса анодирования. Этот этап является очень важным для долговечности анодного покрытия, в том числе, его внешнего вида.

Гидротермическое наполнение

Наполнение анодного покрытия в горячей воде обеспечивает полное блокирование анодных пор за счет образования различных видов гидратированного оксида алюминия, в основном, бегемита.



www.smk-t.ru

Наполнение пор обычно производят путем погружения в воду при температуре 96-100 °С при величине рН от 5,5 до 6,5. Длительность операции наполнения обычно составляет 2-3 минуты на каждый микрометр номинальной толщины анодного покрытия. Качество воды в ванне наполнения должно быть очень высокое. Такие загрязнители воды, как фосфаты, силикаты и фториды могут замедлять процесс наполнения пор.

Холодное наполнение

Известны так называемые «холодные» методы наполнения анодных покрытий, которые выполняются при температуре 25-30 °С. В этом случае применяются растворы на основе фторидных соединения в присутствии солей никеля или кобальта [1, 2]. Применение этих методов требует высокой культуры производства и жесткого контроля качества наполнения. Кроме того, они требуют эффективной очистки стоков, содержащих тяжелые металлы.

На заключительном этапе всей технологической цепочки анодирования проводят процедуру уплотнения анодного слоя. Наполнение пор ячеистой структуры обычно проводят либо путем гидратации, обрабатывая изделия горячей деминерализованной водой или паром, либо посредством реакции с неорганическими солями. Первый способ является в настоящее время наиболее распространенным. Он основан на поглощении порами молекул воды с последующим образованием бемита $[AlO(OH)]$, «цементирующим» ячеистую структуру. Следует отметить, что в результате такой обработки на поверхности образуется порошкообразный осадок (так называемый «уплотнительный налет»), для предупреждения которого в раствор заблаговременно вводят специальные химические композиты. Макроскопические параметры процесса уплотнения горячей водой оказывают сильное влияние на качество конечного результата. Особое внимание следует уделять температуре, рН среды и степени очистки применяемой воды. Так, температура должна стремиться к точке кипения; допустимый интервал значений рН 5,6 – 6,6; степень очистки воды должны быть максимальной, причем наличие таких примесей, как фосфаты и соединения кремния недопустимо.

В силу того, что температура ванны горячего уплотнения поддерживается на высоком уровне, данный процесс с одной стороны является довольно энергоемким, а с другой – накладывает определенные аппаратные сложности, связанные с постоянным испарением содержимого ванны. Оба этих фактора увеличивают себестоимость производства. Эти проблемы можно частично решить, применяя различные приемы. Для снижения испарений, например, рекомендуется покрывать поверхность раствора специальными полимерными поплавками. В общем случае, сложившаяся ситуация подтолкнула к разработке альтернативных низкотемпературных способов уплотнения анодного слоя, и в последние годы методики наполнения пор ячеистой структуры посредством реакции с солями кобальта или никеля находят все более частое применение. В качестве примера приведем схему химической реакции, лежащей в основе холодного уплотнения при помощи специальной добавки Alfiseal 982: $Al_2O_3 + 2NiF_2 + 4F^- + 3H_2O \rightarrow Al(OH)F_2 + 2Ni(OH)_2 + OH^- + AlF_6^{3-}$

Наиболее эффективной с точки зрения оптимального соотношения «цена-производительность-качество» считается схема заключительной обработки анодированной поверхности, комбинирующая последовательно процессы холодного и горячего уплотнения с применением соответствующих химических препаратов и присадок. Это позволяет существенно сократить расходы на дополнительный нагрев ванн и среднее время обработки изделий



www.smk-t.ru

при высоком качестве. Однако, следует принять во внимание, что в большинстве случаев комбинированное уплотнение требует непродолжительной заключительной сушки, а в сточных промывных водах содержатся ионы тяжелых металлов (в частности, никеля).

Источники:

1. Specifications for the QUALANOD Quality Label for Sulfuric Acid-Based Anodizing of Aluminium, Edition 01.01.2017.
2. TALAT Lecture 5203 – European Aluminium Association, 1994.