

УДК 621.794.4

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Е.В. Пометун^{1,2,*}, В.И. Тишков^{3,4,5}, А.А. Пометун^{3,4}

(¹ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет); ²ООО «Алюфиниш»; ³ФИЦ Биотехнологии Института биохимии им. А.Н. Баха Российской академии наук; ⁴ООО «Инновации и высокие технологии МГУ»; ⁵Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; *e-mail: epometun@gmail.com)

Описаны наиболее распространенные методы травления алюминиевой поверхности, реализуемые в промышленных технологиях анодирования. Охарактеризованы процессы приповерхностного растворения металла в кислой и щелочной средах, в свете экономической и экологической целесообразности их практического применения. Показаны преимущества использования композитных растворов на основе щелочей.

Ключевые слова: анодирование, анодное оксидирование, травление алюминия, обработка поверхности, гальваническое производство, обработка гальванических стоков, охрана труда.

По одному из определений, оксидирование – это создание оксидной пленки на поверхности обрабатываемого материала в результате окислительно-восстановительной реакции в целях получения защитных, защитно-декоративных, а также электроизоляционных покрытий на конечном изделии [1]. Оксидированию подвергают различные материалы и заготовки, как выполненные из металлических сплавов, так и имеющие неметаллическую природу (в частности, кремний) [2, 3]. В зависимости от технологии нанесения оксидного слоя метод условно разделяют на термическое, плазменное, химическое и электрохимическое оксидирование. Процесс обработки поверхностей из алюминиевых сплавов, как правило, проводят в растворах электролитов под действием электрического тока. Поскольку в электрохимической ячейке обрабатываемое изделие выступает в роли анода, в литературе этот процесс определяется как анодное оксидирование, или анодирование [4]. Анодированные изделия находят свое применение в различных областях науки и техники. Наиболее масштабно обрабатываются профильные изделия из алюминиевых сплавов архитектурного и интерьерного назначений. Декоративным свойствам поверхности такой продукции уделяется особо пристальное внимание.

Помимо непосредственно стадии электрохимического окисления поверхности, промышленная технология анодирования включает в себя

ряд последовательных операций химической и механической обработки (подготовка поверхности и постобработка), сопровождающихся промежуточными промывками водой. Свойства и поверхностная структура пленки Al_2O_3 определяются в первую очередь технологическими стадиями, предшествующими ее образованию [5]. Так, например, регламентируется шероховатость поверхности (Ra) [6] изделия, поступающего в электролит анодного оксидирования: для получения защитных анодных пленок предельно допустимое значение $Ra < 10$ мкм, а в случае защитно-декоративных – не более 1,6 мкм. Как известно, в естественных атмосферных условиях тонкий (до 3–5 мкм) аморфный слой Al_2O_3 всегда присутствует на границе раздела Al/воздух. Для создания искусственной упорядоченной оксидной пленки естественный оксидный слой удаляют на одной из стадий предварительной обработки (подготовки) путем частичного растворения приповерхностного слоя (травления). В силу амфотерных свойств алюминия для этих целей применимы как щелочные, так и кислотные растворы разного состава. Физико-химические свойства растворов травления оказывают ключевое влияние на текстуру и оптические свойства поверхности конечного изделия. Эффективность того или иного подхода неоднократно становилась предметом дискуссий, этот вопрос поднимался нами в специализированных отраслевых изданиях [7]. Рассмотрим меха-

низмы травления алюминия в кислых и щелочных средах в производственных условиях.

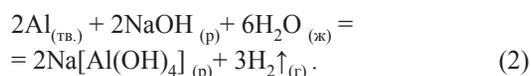
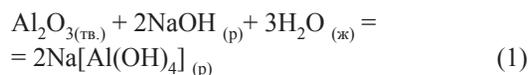
Травление в щелочных средах

В настоящее время большинство предприятий (включая российские), основной сферой деятельности которых является анодирование алюминия, стремятся придерживаться единых международных стандартов гальванического производства, проходя при этом добровольную сертификацию качества. Наиболее авторитетной независимой международной организацией в области контроля и аккредитации таких предприятий на соответствие европейским нормам нанесения анодных пленок считается Ассоциация QUALANOD Association for Quality Control in the Anodizing Industry (Цюрих, Швейцария) [8]. Технологические приемы и методики контроля, разработанные Ассоциацией, описаны в [9] и опираются на действующие стандарты EC ISO и DIN.

Для предварительной подготовки поверхности перед электрохимическим оксидированием стандартизированы несколько основных методик [9, 10], подразумевающих химическую и механическую обработку изделий (они маркируются как «Е0», «Е1» и т.д.). Методики «Е0» и «Е6» получили наибольшее распространение в производственной практике и представляют собой разновидности травления в щелочных средах. Процесс «Е0» предполагает выдержку заготовки в водном растворе гидроксида натрия (50–70 г/л) в присутствии стабилизирующих добавок (как правило, ПАВы) в течение 3–5 мин. В результате такого воздействия с приповерхностного слоя сплава удаляется естественная оксидная пленка и возможные масляные загрязнения. Оптические свойства (такие как, например, остаточный блеск) и структура (царапины, механические дефекты и пр.) поверхности изделия не претерпевают заметных изменений, сохраняя естественный цвет металла. Согласно методу «Е6», изделие обрабатывают погружением в водные растворы NaOH (концентрация >80 г/л, повышенная вязкость), экспонируя до 15 мин. Растворы травления «Е6» содержат большое количество предварительно растворенного алюминия (до 200 г/л в пересчете на Al^{3+}), а также поверхностно-активные вещества и многоатомные спирты (в качестве стабилизаторов). Последние, как правило, поставляются на производство в виде готовых к применению композитных растворов, точный качественный и количественный состав которых составляет коммерческую тайну (ноу-хау) разработчиков. Внешний вид поверхности материала, прошедшего такую

процедуру, значительно отличается от исходного: снижается степень металлического блеска, а возможные незначительные дефекты (в отличие от «Е0») перестают быть заметными невооруженному глазу. Поскольку в этом случае сплав обретает характерную текстуру, для обозначения данного метода часто применяют такие термины, как «сатинирование» и «матирование». Таким образом, с утилитарной (коммерческой) точки зрения процесс «Е6» вызывает особый интерес производителей и пользуется заслуженной популярностью.

Процесс приповерхностного растворения алюминия в щелочной среде можно представить следующими схемами реакций:



Следует принимать во внимание, что натрия тетрагидроксоалюминат, не являясь конечным продуктом реакций, способен переходить в малорастворимый гидроксид алюминия:



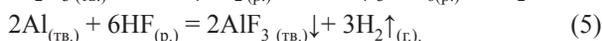
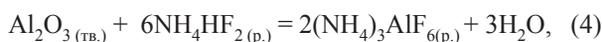
Образующийся $Al(OH)_3$ выпадет в осадок, смещая химическое равновесие (3) в сторону продуктов реакции (вправо). При этом на стенках емкостей и поверхностях вспомогательного оборудования образуются трудно удаляемые каменистые отложения. Упомянутые выше композиты-стабилизаторы вводятся в травильный раствор именно в целях нивелирования этого побочного процесса. Их присутствие в травящей смеси сдвигает равновесие (3) в сторону $Na[Al(OH)_4]$, а также препятствует выпадению осадка $Al(OH)_3$ за счет образования растворимых комплексных соединений. Очевидно, что концентрацию щелочи также необходимо поддерживать на высоком уровне.

Травление в кислых средах (преимущества и недостатки)

Применение кислотных растворов для протравливания алюминиевой поверхности перед нанесением анодного слоя малопопулярно в Европе, однако часто встречается в странах Северной и Центральной Америки, а также Юго-Восточной Азии.

В силу того, что естественная оксидная пленка плохо растворима в кислой среде, такие растворы, как правило, приготавливают на основе плавиковой кислоты и ее производных (например, гидрофторида аммония), способных легко вступать во взаимодействие с приповерхностным

Al_2O_3 . Процесс в первом приближении можно описать следующими химическими реакциями:



Сторонники применения кислотного метода травления [11] подчеркивают следующее. Во-первых, обработка алюминиевых изделий фторсодержащими соединениями в кислых средах позволяет получать «глубоко-матовую» текстуру поверхности, скрывая серьезные ее дефекты (вплоть до «маскирования» брака, образовавшегося в результате нарушения технологии формования, т.н. «дефекты экструзии»). Степень остаточного блеска при этом не более 4–5 %. Кроме того, при использовании данного подхода, потери материала (собственно алюминия) минимальны: степень стравливания Al не превышает 10 г/м², в то время как при травлении «Еб» в раствор переходит от 50 до 100 г алюминия с 1 м² поверхности [12].

Несмотря на очевидные, на первый взгляд, преимущества подготовки поверхности в кислых средах, данный метод в странах ЕС в настоящее время не пользуется популярностью. Это связано в первую очередь с высокой токсичностью компонентов, входящих в состав растворов. Наличие большого количества фторсодержащих стоков приводит к серьезным трудностям по их переработке. Стандартные методы утилизации, основанные на осаждении анионов насыщенным раствором $Ca(OH)_2$, не позволяют понизить содержания F^- ниже предельно-допустимых значений. Это приводит к дополнительным расходам на очистные сооружения, применению дорогостоящих флокулянтов, а также поиску альтернативных способов очистки [13, 14]. Обратим также внимание на то, что одним из продуктом реакции (5) является нерастворимый AlF_3 , классифицирующийся как потенциально опасный [15]. Другой, немаловажной, особенностью производственной линии, включающей технологическую операцию кислотного травления, является необходимость в организации дополнительных стадий промывки, что, с одной стороны, требует затрат на установку соответствующего оборудования (и организацию производственных площадей), с другой – ведет к увеличению объема потребляемой воды. По сравнению с щелочным травлением «Еб» (при одинаковой производительности) перерасход может составить до 80% [16].

Помимо описанных выше экологических ограничений, токсичность применяемых производных плавиковой кислоты накладывает на предприятие обязательства по принятию дополнительных затратных мер по охране труда, защите жизни и

здоровья персонала (включая повышенные расходы на медицинское страхование сотрудников). Ситуация в данном случае осложняется тем, что выделяющийся в результате реакции (5) водород способствует образованию в атмосфере цеха аэрозолей, содержащих молекулы HF в количествах, недостаточных для его раннего обнаружения органолептическим способом (отсутствует характерный запах) [16].

Добавим также, что наблюдаемое в ЕС общее падение потребительского спроса на профильные изделия с характерным «молочным» оттенком, связано не только с эстетическими предпочтениями конечных потребителей, но и с субъективным восприятием технических специалистов предприятий, приобретающих анодированные изделия как материал для дальнейшей переработки. Так, характерный внешний вид профиля, указывающий на прохождение стадии кислотного травления, вызывает подозрение в попытке скрыть серьезные нарушения технологии его производства, которые могут отрицательно сказаться на его эксплуатационных свойствах в дальнейшем. Краткая сравнительная характеристика описанных выше методов предварительной обработки алюминиевой поверхности представлена в таблице.

На основании проведенного сравнительного анализа двух описанных выше способов травления алюминиевой поверхности можно сделать следующие выводы.

В реальных производственных условиях использование растворов, основанных на соединениях плавиковой кислоты и ее производных, для травления алюминия перед анодным оксидированием оказывается малоэффективным методом. Заявленные преимущества такого подхода не компенсируют ряд существенных его недостатков, указывающих на полную экономическую нецелесообразность метода в случае массового производства анодированных изделий гражданского назначения. Кроме того, применение таких растворов представляет прямую угрозу окружающей среде, а также жизни и здоровью обслуживающего персонала.

Применение кислотного способа травления может быть оправдано только для решения узкоспециализированных задач при производстве анодированных изделий специального назначения, т.е. в случаях, когда увеличение степени стравливания не представляется возможным, а требования к уровню остаточного блеска жестко регламентированы и играют ключевую роль (например, при конструировании высокоточного оптического оборудования).

Краткое сравнение способов травления поверхности алюминиевых изделий перед электрохимическим оксидированием

Критерий оценки	Обработка растворами на основе NaOH («Е6»)	Обработка плавиковой кислотой и ее производными
Материал рабочей емкости	сталь различных марок	нержавеющая сталь, устойчивая к действию плавиковой кислоты
Конечный вид поверхности	матовая	молочно-матовая
Добровольная сертификация в ЕС	рекомендовано международными ассоциациями	не стандартизировано Qualanod
Осадок	Al(OH) ₃ , не классифицируется как токсичный	AlF ₃ , классифицируется как потенциально опасный
Отведение паров, газов	стандартная вентиляция	требует установки вытяжной системы специального назначения
Влияние на атмосферу цеха	возможно образование аэрозолей, вызывающих химические ожоги	возможно образование аэрозолей, вызывающих серьезные повреждения кожных покровов и дыхательных путей отложенного действия с вероятностью летального исхода
Совместимость с последующими технологическими операциями	полная совместимость, при условии тщательного соблюдения технологического регламента	попадание ионов F ⁻ в растворы уплотнения приводит к его порче и возникновению брака конечной продукции
Соблюдение ПДК по F ⁻	не оказывает влияние на содержание F ⁻ в стоках	необходимо дополнительное оборудование и реагенты, а также система автоматизированного контроля

Травление поверхности изделий из алюминия (и его сплавов) щелочными растворами как метод предварительной подготовки перед электрохими-

ческим оксидированием представляется нам наиболее оптимальным, экономически выгодным и экологически безопасным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. Т. 3. / Ред. И.Л. Кнунянц и др. М., 1992.
2. Технология тонких пленок: справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга; Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т. 1–2. М., 1977.
3. Справочник по электрохимии / под ред. Л.М. Сухотина. Л., 1981.
4. The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys / Ed. P.G. Sheasby, R. Pinner, Ohio, 2001.
5. ГОСТ 9.031-74. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрyтия анодно-окисные полуфабрикатов из алюминия и его сплавов. Общие требования и методы контроля (с Изменениями N 1, 2). Межгосударственный стандарт, МКС 25.220.40.
6. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики (с Изменениями N 1, 2). Межгосударственный стандарт, МКС 01.040.25.
7. Пометун Е.В., Хаенел В. // Мир гальваники. 2013. Т. 23. № 1. С. 46.
8. <http://www.qualanod.net/>
9. Specifications for the QUALANOD Quality Label for Sulfuric Acid-Based Anodizing of Aluminium, Edition 01.01.2017 Updated 21.11.2017; effective from 1 January 2018, <http://www.qualanod.net/current-edition.html/>.
10. ISO 7599:2018 Anodizing of aluminium and its alloys – Method for specifying decorative and protective anodic oxidation coatings on aluminium, ed. 3, 01–2018, 21 p.
11. Linda Newman, Acid Etch Update and Process Improvements, Eleventh International Aluminum Extrusion Technology Seminar and Exposition ET16 in Chicago, IL May 2016.
12. Linda Newman and Daryl Jones, Anodizing Basics, AEC Academy, Eleventh International Aluminum Extrusion Technology Seminar and Exposition ET16 in Chicago, IL May 2016
13. Jie-Yuan Chen, Chih-Wei Lin, Po-Han Lin, Chi-Wang Li, Yang-Min Liang, Jhy-Chern Liu, Shiao-Shing Chen // Separation and Purification Technology. 2014. Vol. 137. P. 53.
14. Changkai Yin, Sen Yu, Bairui An, Ziyang Lou, Shouq-

iang Huang, Haiping Yuan, Nanwen Zhu // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 175/ P. 267–275.
15. Regulation (ec) no 1272/2008 of the European parliament and of the council of 16 December 2008 on classification,

labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) N 1907/2006.
16. Собственные данные.

Поступила в редакцию 12.01.18

SOME PRACTICAL ASPECTS OF ALUMINIUM SURFACE PRE-TREATMENT IN ELECTROLYTIC OXIDATION INDUSTRIAL PROCESSES

E.V. Pometun^{1,2*}, V.I. Tishkov^{3,4,5}, A.A. Pometun^{3,4}

(¹Sechenov First Moscow State Medical University; ²LLC Alufinish; ³A.N. Bach Institute of Biochemistry, Federal Research Centre “Fundamentals of Biotechnology” of the Russian Academy of Sciences; ⁴Innovations and High Technologies MSU Ltd; ⁵Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University; *e-mail: epometun@gmail.com)

The most commonly used in anodizing industry techniques of Al-surface etching were described. Chemistry of nearsurface dissolution processes in alkaline and acid mediums was analyzed, in terms of economic efficiency and ecological expediency of their practical application. It was shown, that usage of alkaline solutions had essential advantages.

Key words: anodizing, anodic oxidation, etching of aluminium, surface treatment, waste water treatment, industrial safety.

Сведения об авторах: *Пометун Евгений Владимирович* – доцент кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Института фармации ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), руководитель Отдела химических препаратов ООО «Алюфиниш», канд. хим. наук (epometun@gmail.com); *Тишков Владимир Иванович* – профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; зав. лабораторией молекулярной инженерии Института биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН; ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», докт. хим. наук (vitishkov@gmail.com); *Пометун Анастасия Александровна* – науч. сотр. Института биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН; ст. науч. сотр. ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», канд. хим. наук (aapometun@gmail.com).