

# ANODOWANIE – CZWARTY WYMIAR ALUMINIUM

## 2.1.2. Chemiczne przygotowanie powierzchni – c.d.

### Trawienie

Trawienie jest metodą zdejmowania warstw powierzchni, służącą do usuwania naskórkowej warstwy wytwarzanej w procesie walcowania, odlewania czy tłoczenia, jak i do usuwania naturalnej warstwy tlenkowej czy też produktów korozji aluminium. Aby zagwarantować równomierne trawienie powierzchni konieczne jest wcześniejsze dokładne oczyszczenie powierzchni metalu. Jeśli na powierzchni aluminium miejscowo występuje tłuszcz lub pozostał brud, dochodzi do nierównomiernego działania trawiącego i przez to do nierównomiernego wyglądu końcowego obrabianej powierzchni. Trawienie zależy zasadniczo od składu materiału, od rodzaju i składu medium trawiącego jak i technologicznych parametrów, takich jak czas ekspozycji i temperatura robocza. Powierzchnia aluminium otrzymuje przez trawienie najczęściej w alkalicznym medium trawiącym matowo-biały do jedwabnoblyszczącego wyglądu. Obecnie rozróżnia się w zakresie dekoracyjnego i technicznego anodowania dwa rodzaje trawienia:

### Trawienie E0:

Zgodnie z normą DIN 17611 przygotowanie powierzchni aluminium – „E 0” zdefiniowano następująco: „Przygotowanie przed anodowaniem, przy którym powierzchnia bez dalszej obróbki jest odtłuszczana i odtleniana. Mechaniczne wady powierzchni np. odciski i zadrapania, pozostają widoczne. Miejsca korozyjne, których przed przygotowaniem powierzchni prawie nie można było zauważyć mogą być po przygotowaniu powierzchni widoczne”.

Kąpiele E0 są alkalicznymi roztworami, które w krótkich czasach ekspozycji realizują maksymalny ubytek materiału podczas trawienia. Pierwotnie służą do wyczyszczenia powierzchni to znaczy usunięcia związków tlenkowych. Roztwory te stosuje się także do usuwania warstwy anodowej z zawieszek lub źle poanodowanych części. Aby zapobiec powstawaniu tak zwanego kamienia, wytrącającego się z kąpeli trawiącej wodorotlenku glinu i osadzającego się na ścianach wanny, dodaje się odpowiednie dodatki kompleksujące (glukoniany).

### Trawienie E6:

Zgodnie z normą DIN 17611 przygotowanie powierzchni aluminium – „E 6” zdefiniowano następująco: „Po odtłuszczeniu i następującym trawieniu w specjalnych alkalicznych roztworach trawiących powierzchnia otrzymuje jedwabisto-matowy i matowy połysk. Mechaniczne wady powierzchni można wyrównać, jednak nie można ich całkowicie usunąć. Działanie korozji na powierzchni może być widoczne po trawieniu.”

### Parametry kąpeli alkalicznego trawienia

	E0 - Trawienie	E6 - Trawienie
NaOH	30-40g/l	40-70g/l
Aluminium	max40g/l	120-170g/l
Temperatura	40-50°C	55-70°C
Dodatki	Tak	Tak
Czas	2-10Min.	12-20
Ubytek materiału	400-800 g/(m <sup>2</sup> xh)	200-500 g/(m <sup>2</sup> xh)

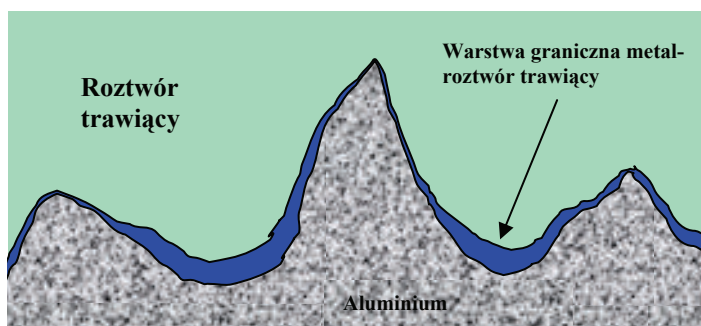
Ilustracja 1. Typowe parametry trawienia

W tak zwanych roztworach trawiących E6 przez realizację specyficznych warunków pracy i parametrów kąpeli uzyskuje się efekt kierunkowego rozpuszczania aluminium. Przy tym celem jest zdolność mikro wygładzania powierzchni to znaczy osiągnięcie preferowanego ubytku wierzchołków mikro nierówności powierzchni. Stosowane roztwory charakteryzują się wysoką zawartością aluminium (120 do 180 g/l) i zawartością wolnego wodorotlenku metalu alkalicznego, który jest utrzymywany w stałym stosunku do stężenia aluminium. Przez zastosowanie bardzo skutecznych, ulegających biologicznemu rozkładowi dodatków kompleksujących możliwa jest stabilna praca kąpeli przy podanych wysokich zawarto-



Zdjęcie 1. Wyjmowanie profili z kąpeli trawiącej E6

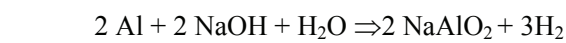
ściach aluminium oraz przy ograniczonym powstawaniu piany w trakcie procesu trawienia. W praktyce jest szczególnie ważne, aby dokładnie przestrzegać wielkości zalecanych przez producentów dodatków do kąpeli trawiących. Już relatywnie niskie odchylenia od parametrów podstawowych (temperatura, zawartość wodorotlenku, zawartość dodatku uszlachetniającego) mogą prowadzić do spontanicznego i prawie nieodwracalnego wytrącenia się wodorotlenku glinu oraz do tworzenia trudno gasnącej piany. Jeśli wielkości zalecane będą przestrzegane roztwory trawiące mogą pracować bez problemów jako tak zwane „trawienie długotrwałe”. Kąpiel do trawienia E6 poprzez swoją wysoką lepkość może pracować w równowadze przy stałym stężeniu rozpuszczonego w kąpeli aluminium. Stężenie oraz temperatura pracy kąpeli ma decydujący wpływ na uzyskiwany efekt zmatowienia powierzchni (wykres 1)



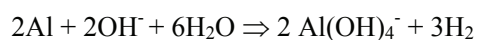
Ilustracja 2. Zasada działania roztworów trawiących

Wygładzające działanie roztworów trawiących E6 opiera się na następującej zasadzie: wolny wodorotlenek metalu alkalicznego inicjuje proces rozpuszczania aluminium. Specjalne uszlachetniające dodatki trawiące i występujące w dużym stężeniu aluminium wstrzymują w „dolinach” mikro nierówności ubytek metalu. Tutaj rolę odgrywają jeszcze procesy kinetyczne, które mają uzasadnienie w wysokiej lepkości roztworu trawiącego. W dolinach mikro nierówności na powierzchni granicznej metal – roztwór trawiący film cieczy wzbogacony dużym stężeniem aluminium. Prędkość reakcji (prędkość rozpuszczania) jest w tym zakresie niższa niż na wierzchołkach mikro nierówności. Dochodzi do ograniczonego efektu wygładzania. Na ilustracji 2. widać wyraźnie przebieg typowego trawienia E6.

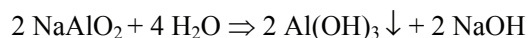
**W trakcie procesu trawienia E6 mają miejsce reakcje chemiczne zachodzące wg poniższych wzorów:**



lub

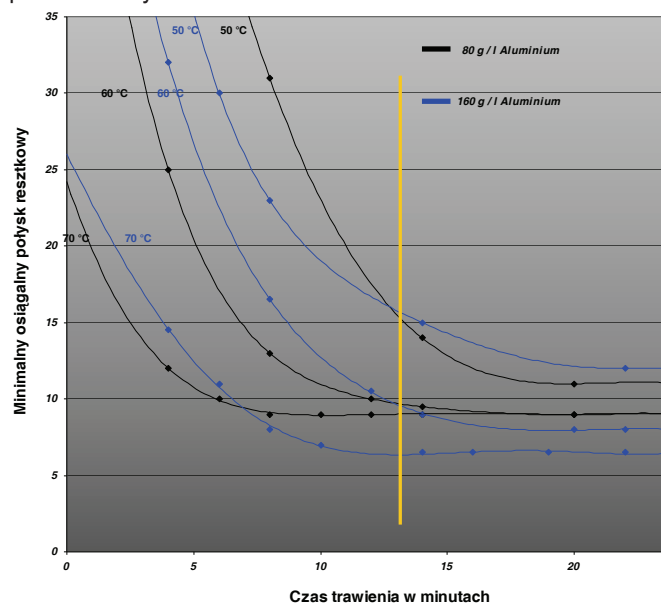


oraz



Zdjęcie 2. Proces trawienia E6

Przy wszystkich rodzajach trawienia długotrwałego należy po trawieniu bardzo dokładnie płukać przed przejściem do procesu rozjaśniania (dekapowania). Przy niewystarczającym płukaniu dochodzi do wytrącenia się wodorotlenku glinu. Przez to może dojść do zapchania profili z pustymi przestrzeniami, w pewnych okolicznościach nawet do uwięzienia kąpieli trawiącej, może to spowodować późniejsze zniszczenie profilu. Najskuteczniejsze płukanie to płukanie dwuetapowe, przy czym pierwsze płukanie może być płuczką statyczną – najlepiej podgrzewaną. Druga płuczka – płukanie zwykłe.



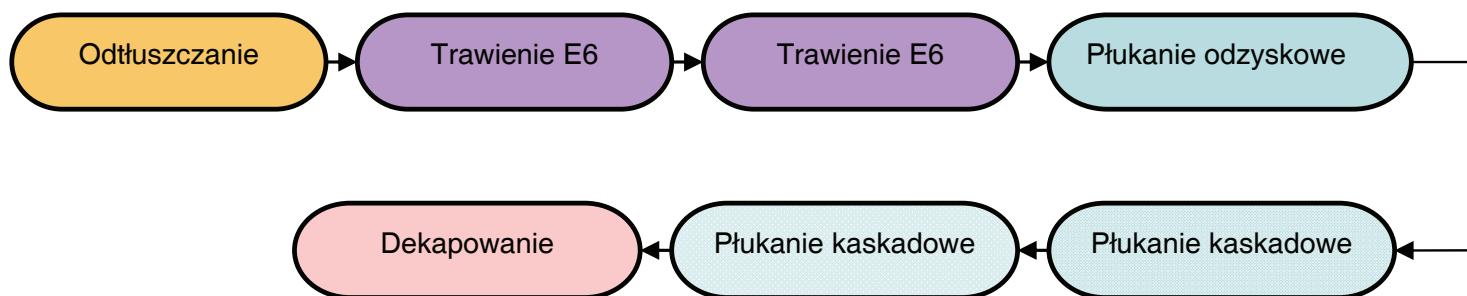
Wykres 1: Zależność polysku obrabianej powierzchni od parametrów kąpieli trawiącej

Stężenie ługu sodowego, dodatków i aluminium należy ustalić metodą analityczną i utrzymywać na stałym poziomie. Stężenie dodatków nie powinno spaść poniżej wartości zalecanych, a ich wyższe wartości polepszają optyczne wygładzenie i zmniejszenie ubytku. Zużycie preparatu zależy od temperatury kąpieli barwiącej i czasów trawienia.

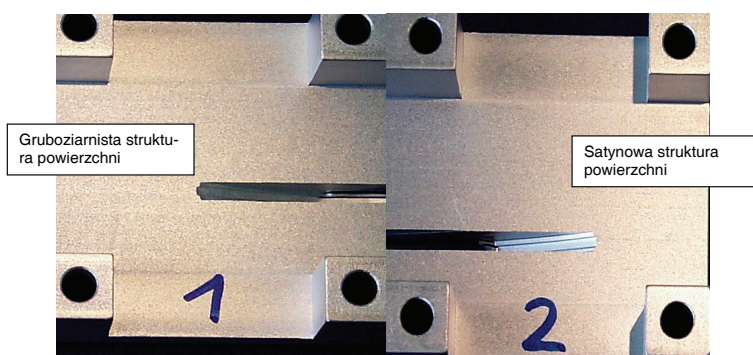
Zawartość wodorotlenku sodu (soda żrąca) powinna być stale utrzymywana na ponad 45 g/l. Zużycie zależy od czasu trawienia i zawartości aluminium. Aby uzyskać piękne, matowe wykończenie powierzchni zawartość aluminium powinna wynosić ponad 100 g/l. Wyższe zawartości aluminium dają matową powierzchnię, jednocześnie stale wzrasta lepkość roztworu trawiącego. Jeśli kąpiel trawiąca staje się mleczno-biała oznacza to, że wtrącił się wodorotlenek glinu, co może wystąpić w przypadku niedoboru dodatku, wodorotlenku sodu czy też za niskiej temperatury. Trzeba temu koniecznie zapobiec!

Rodzaje trawienia E6 i E0 stosuje się obecnie jedno po drugim w celu uzyskania lepszego efektu płukania.





Ilustracja 3. Kolejność operacji w procesie przygotowania powierzchni



Zdjęcie 3. Porównanie wyglądu powierzchni aluminium przed i po procesie trawienia

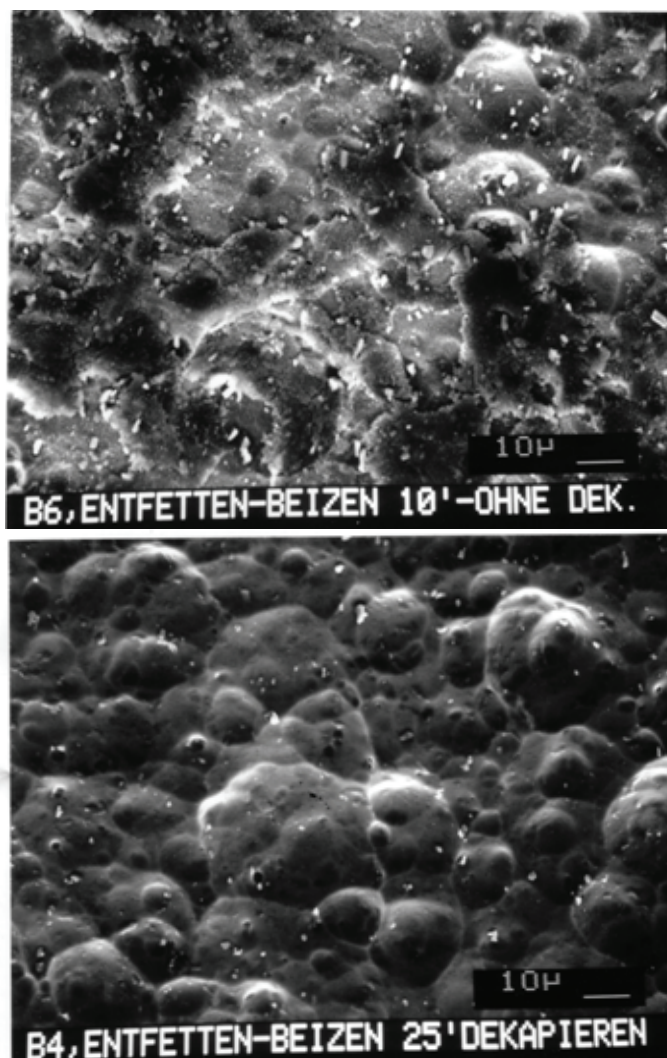
Często przy ustalaniu kolejności płukania po trawieniu E6 pojawiają się błędy gdy płucze się w płuczce przepływowej z relatywnie czystymi popłuczynami. Ten sposób postępowania jest często przyczyną ciężkich błędów w płukaniu, które objawiają się w formie narostów i tym podobnych wad. Przez ekstremalne różnice w stężeniu trawienia E6 a kąpielą płuczącą w przepływie może dojść, przy zanurzeniu powierzchni pokrytych jeszcze kąpielą E6 (Zdjęcie 4), do wytrąceń (ze względu na procesy hydrolizy) na powierzchni aluminium. Powstają narosty, których nie można usunąć w następnych operacjach roboczych i które są wyraźnie widoczne jeszcze po procesie uszczelniania.

Przy profilach o szczególnie skomplikowanych kształtach dochodzi przez procesy hydrolizy do powstawania korka na wejściu pustej przestrzeni i uwięzienia w niej resztki alkalicznej kąpeli. Rozpuszczają się one częściowo dopiero w kąpeli uszczelniającej powodując jej szybkie zanieczyszczenie bądź pozostają w profilu powodując jego szybkie zniszczenie. Pokazana na ilustracji 3 kolejność płukania skutecznie zapobiega wymienionym wadom.

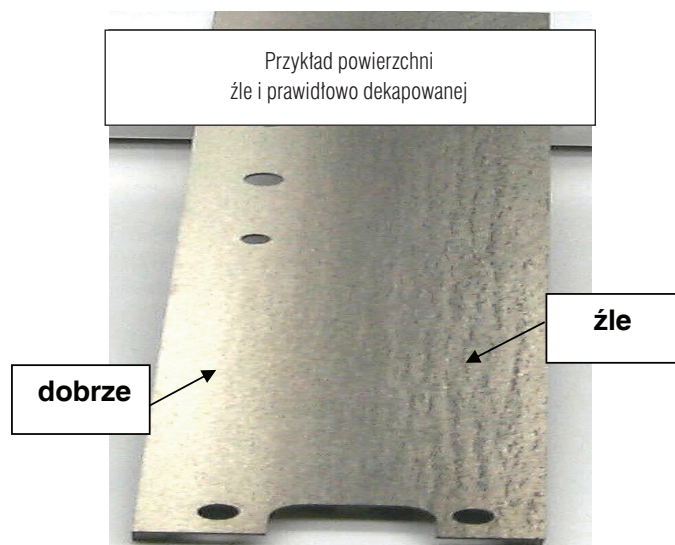
### Odtlenianie (Dekapowanie)

Istotnym etapem procesu przygotowania powierzchni aluminium dla anodowania jest odtlenianie powierzchni metalu. Ten etap procesu ma wiele funkcji:

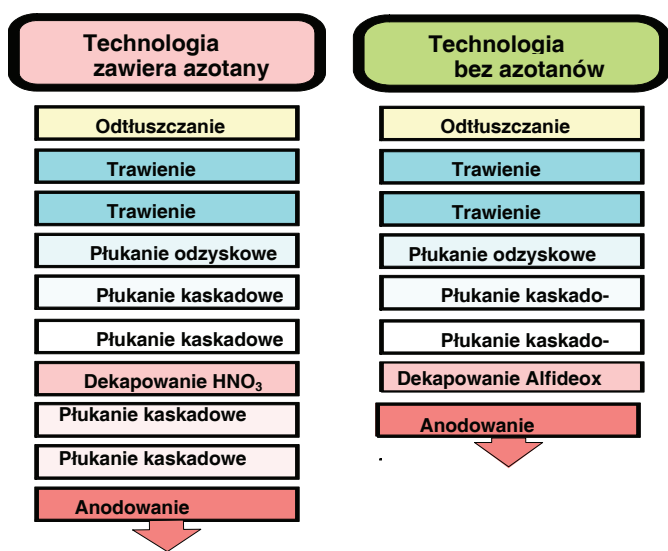
- Neutralizacja pozostałości alkalicznych na powierzchni, względnie w warstwie granicznej metal-ciecz
- Usuwanie w alkalicznym medium nierozpuszczalnych części składowych stopu z powierzchni metalu (substancje trawiące)
- Aktywacja powierzchni aluminium dla procesu anodowania



Zdjęcie 4: Porównanie wyglądu powierzchni aluminium przed i po procesie dekapowania



W przeszłości stosowano do odtleniania praktycznie wyłącznie rozcieńczony kwas azotowy (100-150g/l). Do dekapowania aluminium o normalnej jakości fasady są obecnie do dyspozycji roztwory na bazie starego elektrolitu do anodowania + specjalne dodatki uszlachetniające co prowadzi do stworzenia procesu anodowania znacznie bardziej przyjaznego dla środowiska naturalnego. Dzięki temu możliwa jest całkowita eliminacja obciążenia azotanem ścieków i jednocześnie zapobiega się wysokiemu nieciągłemu obciążeniu ścieków siarczanami. Obecnie dla tego etapu procesu są do dyspozycji skuteczne dodatki uszlachetniające. Jako przykład można wymienić tutaj produkt Alfideox 75 firmy Alufinish.



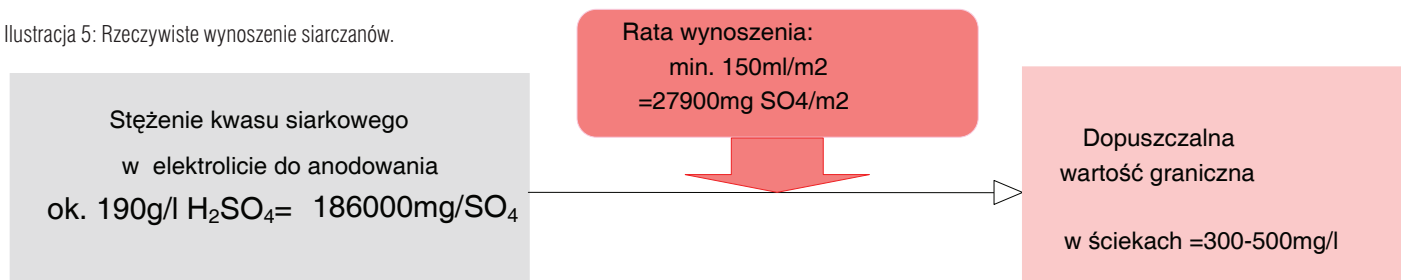
Ilustracja 4: Porównanie technologii - odtleniania

Ten produkt spełnia najnowsze ekologiczne wymagania i umożliwia bardzo ekonomiczną pracę. Na ilustracji 4 są przedstawione różne przebiegi procesu technologicznego zawierającego i niezawierającego azotanów z uwzględnieniem typów odtleniania. Jeśli stosuje się tę technologię w połączeniu z urządzeniem do retardacji (stabilizacji zawartości Al w kąpielach anodujących) możliwe jest zredukowanie obciążenia siarczanem ścieków do minimum.

Jednocześnie należy ostrzec przed iluzją, że możliwe jest całkowite usunięcie siarczanów z popłuczyn. To można pokazać poniżej prostym rachunkiem:

Aby rozcieńczyć tę ilość siarczanu do dopuszczalnej wartości 300 - 400 mg / l należałoby zastosować na m<sup>2</sup> ok. 400 litrów wody płuczającej. Jednak z punktu widzenia ekonomii i ekologii byłby to całkowicie bezsensowne.

Ilustracja 5: Rzeczywiste wynoszenie siarczanów.



**W opracowaniu artykułu wykorzystano:**

1. Praca zbiorowa – Poradnik Galwanotechnika Politechnika, WNT Warszawa 1983
2. WERNICK S., PINNER, R. and SHEASBY, P.G., „The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys” 5th ed., ASM International, Teddington Vol 1, 1987
3. BRACE, A.W. and SHEASBY, P.G., „The Technology of Anodizing of Aluminium” Technicopy Limited, Glos 1978, p.39.
4. KING, R.G., „Surface Treatment and Finishing of Aluminium”, Pergamon, Oxford, 1988.

„Normalnymi“ (= ekonomicznymi) technikami oczyszczania ścieków można zmniejszyć wartość siarczanu do ok. 1800 - 2000mg /l. Dalsze zmniejszenie wymaga specjalnych technik (np. filtracji membranowej), które są już dzisiaj do dyspozycji. Z tego widać jak ważne jest, poprzez przedsięwzięte kroki technologiczne, zmniejszenie w popłuczynach zawartości siarczanu.

Poniżej podano instrukcję roboczą do pracy z roztworem odtleniającym bez kwasu azotowego. Jako dodatek uszlachetniający służy tutaj produkt firmy Alufinish GmbH.

Skład typowej kąpeli:

<b>Wsad</b>	GS-stara kąpiel anodująca: 160 - 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> co najmniej 10 g/l aluminium Alfideox 75: 0,2 - 10 g/l
<b>Czas obróbki</b>	0,5 - 2 min.
<b>Temperatura</b>	Temperatura pokojowa

**Przebieg procesu i prowadzenie kąpeli**

Alfideox 75 jest stosowany do klarowania i dekapowania po trawieniu. Pomiędzy trawieniem i dekapowaniem należy dokładnie płukać. Prawidłowo odtlenione powierzchnie nie wykazują więcej żadnych pozostałości tlenków metali. Stosując kąpiel do dekapowania wg powyższego składu nie jest wymagany proces płukania przed następnym procesem anodowania. Proces dekapowania należy prowadzić możliwie krótko by zapobiec korozji, która może się pojawić gdy kąpiel zawiera niewielkie ilości aluminium (<10g/l) czy też zawiera chlorki (>50mg/l).

Stężenie kwasu siarkowego, aluminium i Alfideox 75 należy utrzymywać na stałym poziomie. Przygotowanie kąpeli i wzmocnienie powinny następować GS- starą kąpielą anodującą. Przygotowanie kąpeli dekapującej z kąpeli GSX prowadzi ze względu na zawartość kwasu szczawiowego do zwiększonego zużycia Alfideox 75. Jeśli nie byłoby to możliwe, to należy ustawić żądane parametry kwasem siarkowym i siarczanem glinu. Przy wzmocnianiu kwasem siarkowym i siarczanem glinu należy zwrócić uwagę, aby ogrzanie kąpeli przy dodawaniu kwasu siarkowego nie przekroczyło 30°C.

Ważna wskazówka: jeśli stosuje się dekapowane dla wyższej domieszkowanych stopów aluminium czy też stopów AlMg (najczęściej blacha), to stężenie przy przygotowywaniu kąpeli Alfideox 75 nie powinno przekraczać 2 g/l, ponieważ inaczej może dojść do korozji.

