

# 铝及其合金阳极氧化的最新发展

武汉材料保护研究所 (湖北 430030) 李鑫庆 余静琴 谢蕴丹

## 一、引言

铝为面心立方结构, 有较好的导电性和导热性, 仅次于 Au、Ag、Cu, 延展性好、塑性高, 可进行各种机械加工。

铝的化学性质活泼, 在干燥空气中铝的表面立即形成厚约 5nm 的致密氧化膜, 使铝不会进一步氧化并能耐水; 但铝的粉末与空气混合则极易燃烧; 熔融的铝能与水猛烈反应, 高温下能将许多金属氧化物还原为相应的金属; 铝是两性的, 既易溶于强碱, 也能溶于稀酸。铝在大气中具有良好的耐蚀性, 但纯铝的强度低, 只有通过合金化才能得到可作结构材料使用的各种铝合金。

铝合金的突出特点是密度小、强度高。铝中加入 Mn、Mg 形成的 Al-Mn、Al-Mg 合金具有很好的耐蚀性, 良好的塑性和较高的强度, 称为防锈铝合金, 用于制造油箱、容器、管道、铆钉等。硬铝合金的强度较防锈铝合金高, 但防蚀性能有所下降, 这类合金有 Al-Cu-Mg 系和 Al-Cu-Mg-Zn 系。新近开发的高强度硬铝, 强度进一步提高, 而密度比普通硬铝减小 15%, 且能挤压成形, 可用作摩托车骨架和轮圈等构件。Al-Li 合金可制作飞机零件和承受载重的高级运动器材。因为在铝中加入 3%~5% (质量分数) 的比铝更轻的金属锂, 就可以制造出强度比纯铝高 20%~25%, 密度仅  $2.5\text{t/m}^3$  的铝锂合金。这种合金用在大型客机上, 可使飞机的重量减少 5t 多, 而载客人数不减少。

将铝及其合金置于适当的电解液中作为阳极进行通电处理, 此处理过程称为阳极氧化。经过阳极氧化, 铝表面能生成厚度为几个至几百微米的氧化膜。这层氧化膜的表面是多孔蜂窝状的, 比起铝合金的天然氧化膜,

其耐蚀性、耐磨性和装饰性都有明显的改善和提高。采用不同的电解液和工艺条件, 就能得到不同性质的阳极氧化膜。

早在 1896 年, Pollak 就提出了在硼酸或磷酸溶液中直流电解, 可得到“堡垒”型氧化膜的专利。到 20 年代, 这个工艺在工业上用于制造电解电容。

阳极氧化最初的商业应用是铬酸阳极氧化。G D Bengough 和 J M Stuart 在研究铝上镀铬时, 因接错线发现了铝表面生成了阳极氧化膜。当时的电解液的组成是 250g/L 铬酸, 2.5g/L 硫酸。后来人们进一步研究发现, 这种氧化膜可以被墨水或染料染色, 氧化膜厚度为 3~5 $\mu\text{m}$ , 工作电压约 50V。这种工艺首先用于飞机制造业, 用于油漆的底层, 防止裂纹和提高耐蚀性。

1927 年, 日本的 Kujirai 和 Ueki 首先采用草酸电解液阳极氧化, 可以得到 15mm 以上的氧化膜, 但工作电压比硫酸阳极氧化高。这种工艺先在日本普及, 后来传到德国, 逐步被欧洲人采用, 用于店面和建筑物的装饰。

1927 年, Gower、Stafford O' Brien 和 Partners4 发表了硫酸阳极氧化的专利, 氧化的电流密度为 0.7~1.3A/dm<sup>2</sup>, 这种电流密度一直延用到现在。硫酸阳极氧化与草酸和铬酸阳极氧化相比, 工作电压更低, 电解液成本更小, 操作更简单, 氧化膜装饰性更强, 所以这种工艺很快得到完善和普及。目前 95% 以上的阳极氧化是在硫酸中进行的, 阳极氧化如果没有特别指明, 通常是指硫酸阳极氧化。

## 二、前处理

### 1. 脱脂和除油

铝及铝合金早期是延用钢铁的除油工艺, 即: 槽液

为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 溶液,操作温度为 $40\sim 70^\circ\text{C}$ ,时间为 $5\sim 15\text{min}$ 。这种工艺性能稳定,寿命长,但槽液成本高,不易洗净,现在基本不用。

20世纪60年代,人们采用 $\text{NaOH}$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 加 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、络合剂、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂,在室温下脱脂,时间为 $3\sim 5\text{min}$ 。这种工艺除油效率高,成本低,节能,但槽液易产生絮状沉淀,络合剂、表面活性剂易带入后续槽形成污染。现在少数厂仍在用。

从80年代开始,酸性脱脂槽液逐步普及,槽液为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,加 $\text{HF}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_2^-$ 和非离子表面活性剂,室温下操作,时间为 $3\sim 5\text{min}$ 。这种工艺效率高,不污染后续槽,是较好的脱脂工艺,现在应用越来越广泛。典型工艺:

$\text{H}_2\text{SO}_4$	10g/L
$\text{H}_3\text{PO}_4$	10g/L
$\text{HNO}_3$	10g/L
$\text{HF}$	10g/L
表面活性剂	2g/L
过硫酸钠	5g/L
温度	$45\sim 70^\circ\text{C}$
时间	$10\sim 120\text{s}$

## 2. 碱腐蚀

铝及其合金阳极氧化之前需要除去致密但不均匀的自然氧化膜,对高硅铝合金,采用 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 混合溶液,在室温下操作,时间 $3\sim 5\text{min}$ ,工作时会产生有毒气体。一般不用于其他铝合金,其他铝合金采用以 $\text{NaOH}$ 溶液为主的碱性槽液, $\text{NaOH}$ 的浓度为 $30\sim 70\text{g/L}$ ,操作温度为 $40\sim 80^\circ\text{C}$ ,时间为 $3\sim 10\text{min}$ 。碱腐蚀工艺维护简单,成本低,腐蚀效果好,易于除去铝合金表面的加工条纹,是阳极氧化重要的配套工艺。目前单独使用 $\text{NaOH}$ 溶液作碱腐蚀已很少见,往往加入葡萄糖酸钠、柠檬酸钠等络合剂,防止槽液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,即所谓“长寿碱”。加入硫化物,防止重金属在铝合金表面发生置换反应,消除“流痕”。也有的加入氟化物和硝酸盐,用于产生无光砂面效果。

## 3. 电解抛光

机械抛光后阳极氧化,往往很难保持抛光后的光泽,这主要是机械抛光的局部表面压力不均,阳极氧化产生无光表面,所以机械抛光不能直接用于光亮阳极氧化。

1934年在英国和美国,几乎同时发明了电解抛光工

艺“Brytal”和“Alzak”,在碱性(Brytal工艺)或氟硼酸(Alzak工艺)溶液中阳极电解 $10\sim 20\text{min}$ ,得到较高反射率的表面,并在阳极氧化后继续保持下来。电解抛光是利用电流的作用,使铝合金发生电化学反应,在铝合金表面凸凹不平的部分发生不同程度的溶解,使铝件表面产生光滑的镜面效果。电解抛光的铝件,经过后续的阳极氧化处理仍能保持大部分光泽。电解抛光的铝件有较好的耐蚀性,即使未经阳极氧化处理也能在大气中很长时间不锈蚀,保持原有的光泽。二次世界大战,铝的反光镜需求大,这一期间铝的电解抛光发展很快。

高纯铝片(99.99%)经过电解抛光,可以得到反射率接近100%的镜面效果。铝片的纯度越高得到的反射率越高。常用的工艺有:磷酸-铬酸型,磷酸-硫酸-铬酸型,高氯酸-醋酸型,磷酸-硫酸-甘油型,氟硼酸型,碳酸钠-磷酸钠型,氢氧化钾-铬酸型。操作温度为室温至 $90^\circ\text{C}$ ,电流密度 $10\sim 20\text{A}/\text{dm}^2$ ,有的工艺高达 $150\text{A}/\text{dm}^2$ 。

电解抛光的主要污染物是六价铬,近年来,随着环保意识的加强,不含铬酸的电解抛光处理液逐步盛行。不含铬酸的电解抛光处理液的主要问题是,对有些合金抛光不够亮。另外,铝合金在这种处理液中抛光后,不通电的条件下亮度会迅速下降,需要立即从处理液中取出、水洗,这给该工艺的广泛应用带来一定的影响。后来,有人在这种处理液中添加某种添加剂,使这两个问题有所缓解。

电解抛光工艺成熟,污染小,但工作电流大,成本高,目前用于高亮度、高装饰性铝件的加工。

## 4. 化学抛光

化学抛光是40年代后期发明的,当时Henley在做磷酸-硫酸型的电解抛光,没有通电时,发现铝件的腐蚀有光亮效果,接着他仔细研究了这种现象,得到最早的化学抛光工艺:磷酸75%(体积),硫酸25%(体积),操作温度为 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 。后来人们发现在上述工艺中加10%的硝酸,可以得到特别光亮的效果,这时化学抛光才在工业中应用起来,相应的专利陆续公布。光亮阳极氧化稳定地进入市场,替代了部分钢或铜上镀镍-铬工艺。

化学抛光不需要通电,也不需要专用夹具,操作简单,但需要良好的加热和通风设备,使用高纯铝能得到反射率为100%的效果,普通铝合金也能达到装饰性的

光泽度。由于化学抛光比电解抛光成本低,所以大多数光亮阳极氧化是用化学抛光配套的。最常用的化学抛光工艺是:磷酸75%(体积分数),硝酸15%(体积分数),硫酸10%(体积分数),操作温度为90~110℃,时间为0.5~3min。有的工艺只有磷酸和硝酸,有些加了醋酸、铬酸或氢氟酸。添加少量的钴盐、镍盐、铜盐可以增加抛光的亮度。化学抛光最大的缺点是会产生NO<sub>x</sub>有毒气体,黄色的NO<sub>x</sub>气体是强烈的致癌物质,是化学抛光车间难以挥去的“黄龙”。人们采用了许多办法来解决这一技术难题,日本的Tajima,采用“笼形”化合物吸收有毒气体,得到无黄烟化学抛光新工艺;德国对于纯度达99.99%的铝件,采用16%(体积分数)的氟化氢铵,13%(体积分数)硝酸,25g/L的糊精,操作温度较低,析出气体很少。Kaiser铝和化学品公司发明了类似的工艺(体积分数):2.5%硝酸,0.6%氟化氢铵,0.6%铬酸,0.6%甘油,0.05%硝酸铜。也有在磷酸-硫酸配方中加有机硫化物替代硝酸,得到无黄烟抛光工艺。

除了酸性化学抛光以外,还有碱性化学抛光工艺,但碱性化学抛光的效果远不及酸性化学抛光,所以较少应用。典型的碱性抛光配方含:NaOH、NaNO<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等,碱性化学抛光无有毒气体析出。

### 三、阳极氧化

#### 1. 硫酸阳极氧化

硫酸阳极氧化有以下特点:

(1)槽液成本低,成分简单,操作维护简便,一般只需将硫酸稀释到一定的浓度即可,无需添加其他化学药品,推荐使用化学纯硫酸,杂质较少的工业级硫酸也可采用,所以成本特别低。

(2)氧化膜透明度高。纯铝的硫酸阳极氧化膜,是无色透明的,对于铝合金,随着合金元素Si、Fe、Cu、Mn的增加,透明度会下降。相对其他电解液,硫酸阳极氧化膜的颜色是最浅的。

(3)着色性高,硫酸氧化膜透明,多孔层吸附性强,易于染色和着色,着色鲜艳不易退去,有很强的装饰作用。

(4)硫酸阳极氧化操作条件为:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (体积)	10%~30%
温度/℃	18~22
Al/g·L <sup>-1</sup>	≤20

电流密度/A·dm <sup>-2</sup>	0.6~3
时间/min	10~60

#### 2. 草酸和铬酸阳极氧化

草酸阳极氧化在日本应用较普遍,草酸氧化膜的特点和硫酸氧化膜相近,孔隙率低于硫酸氧化膜,耐腐蚀性和硬度高于硫酸氧化膜。草酸的槽液成本和操作电压高于硫酸,有些合金的草酸氧化膜颜色较深。草酸和硫酸阳极氧化都需要良好的冷却系统配套。

草酸阳极氧化操作条件为:

草酸(体积分数)	2%~10%
温度/℃	15~35
电流密度/A·dm <sup>-2</sup>	0.5~3
电压/V	40~60

铬酸阳极氧化膜特别耐腐蚀,主要应用于飞机制造工业,铬酸氧化膜和油漆的附着力强,也用于作油漆的底层,铬酸阳极氧化膜灰色不透明,一般不用于装饰。

铬酸阳极氧化操作条件为:

CrO <sub>3</sub> /g·L <sup>-1</sup>	30~100
温度/℃	40~70
电流密度/A·dm <sup>-2</sup>	0.1~3
电压/V	0~100
时间/min	35~60

#### 3. 硬质阳极氧化

在二战世界大战后期,为了提高阳极氧化膜的硬度和厚度,把硫酸氧化槽的温度降低至0℃,电流密度提高至2.7~4.0A/dm<sup>2</sup>,获得了25~50μm的“硬质氧化膜”。用草酸加少量硫酸可以在5~15℃得到硬质氧化膜。有些专利用优化硫酸的浓度,加有机酸或其他添加剂,如苯六羧酸进行硬质阳极氧化。

在苏格兰,Campbell发明了采用交流-直流叠加电源,电解液高速流动,0℃,电流密度25~35A/dm<sup>2</sup>,获得100μm的硬质阳极氧化膜。

现在,脉冲电流用于硬质阳极氧化时,特别是高铜铝合金一般很难硬质阳极氧化,使用脉冲电流可以防止“烧蚀”。还有许多电源用于硬质阳极氧化,交流加直流,各种频率的单相或三相脉冲电流、反相电流等。传统的直流硬质阳极氧化,电流密度一般不能超过4.0A/dm<sup>2</sup>,单相整流脉冲电源,电流的脉冲峰值可以很大,但保持氧化膜厚度的均匀一致是重要的问题。

由于硬质阳极氧化膜具有独特的硬度和耐磨性,所

以正逐步被航空、航天、自动化、汽车、计算机设备、电子和其他工业采用。目前正在开发用聚四氟乙烯、二硫化钼等固体润滑剂封闭,使硬质阳极氧化膜具有自润滑性能,应用前景更加广泛。

## 四、染色和着色

### 1. 整体发色阳极氧化

1959年, Kaiser铝和化学品公司开发了 Kalcolor™ 整体发色工艺, 电解液是: 磺基水杨酸加少量 (5g/L) 硫酸, 根据不同的铝合金成分和工艺条件得到棕色或灰色。这个工艺极其广泛地应用于建筑的外表、幕墙和门窗的加工。

具有工业应用的工艺有: Duranodic™, Eurocolour™, Permalux™, Veroxal™, Alcanodox™ 等, 配方都是有机酸加少量 (1~10g/L) 的硫酸, 也有的使用脉冲电流来增加着色的深度。

整体发色, 也称为自然发色或自身发色。整体发色工艺, 需要大约 60V 的操作电压, 它的电解能源消耗和冷冻能源消耗, 都远远大于普通的硫酸阳极氧化工艺, 槽液中铝盐的不断积累, 导致槽液的报废也是重要的问题。Kaiser 公布了解决这个问题的专利, 用阴离子交换树脂除去槽液中的铝离子。

70 年代的能源危机, 整体发色工艺逐步被能耗更少的硫酸阳极氧化加电解着色工艺替代。

### 2. 有机和无机染料染色

许多种类的阳极氧化膜, 都可以被染料染色, 但只有硫酸和草酸阳极氧化膜的染色有工业价值, 硫酸阳极氧化膜的染色是其中的绝大部分。

有机染料染色, 操作简便, 染色均匀, 几乎可以染出任意颜色, 可以采用印刷和多重染色技术, 在同一铝合金表面染出多种颜色和花纹, 颜色鲜艳装饰性极强。但由于有机染料存在分解退色、耐晒差的问题, 所以多用于室内装饰。

无机染色, 颜色的稳定性高, 不易退色, 能经受阳光的长期暴晒。用高锰酸钾溶液, 可以染出棕色, 用铁盐溶液可以染出金黄色。无机染色, 颜色的种类较少, 均匀性较差, 目前正逐步被电解着色工艺替代。

### 3. 电解着色

60 年代, 日本开发了 “Asada™”、“Analok™” 工艺, 硫酸阳极氧化膜在镍盐溶液交流电解, 使金属镍沉积到

多孔层中得到从浅棕色到黑色。后来, Alcan 获得了在钴盐溶液电解着色的专利。

Alcan 后来针对 Asada 工艺, 开发出许多种金属盐电解着色的专利在国际上注册, 几个公司努力开发基于锡盐溶液的电解着色工艺。其中德国的 Gartner 和德国铝业公司 (V.A.W.) 在这一领域非常活跃。市场上有: Henkel 公司开发的 Almecolor™ 工艺, V.A.W. 公司开发的 Metoxal™ 工艺。还有许多类似硫酸亚锡加硫酸的工艺在各国开发出来, 这样锡盐电解着色工艺应用最广泛。还有的电解着色工艺采用锡盐加镍盐电解液。

锡盐电解着色溶液, 主要含硫酸亚锡、硫酸、锡盐稳定剂、着色分散剂等, 着色美观, 重现性好, 溶液抗杂质能力强, 易于维护管理。

染料染色, 是染料吸附在阳极氧化膜多孔层的最外 1/3 或 1/2 处。电解着色是金属微粒沉积在阳极氧化膜多孔层的底部。随机分布的金属微粒对光线的反射, 得到棕色, 随着沉积金属微粒的增加, 颜色由稻草黄到棕色, 直至黑色。

电解着色工艺具有成本低、颜色耐晒、不易退等特点, 是目前应用最广泛的着色方法。

### 4. 干涉着色

人们在获取阳极氧化膜晶胞尺寸, 并试图改变其大小的研究中, 发明了干涉着色法, Alcan 的注册工艺是 Analok II™, 即: 常规阳极氧化, 加短时间的磷酸交流氧化 “扩孔”, 孔的深度约增加 0.5~1μm, 然后再进行普通电解着色。颜色是由空隙底部的反射光和沉积金属微粒的反射光干涉产生的, Sheasby, 在其公布的专利中, 对工艺的一般过程进行了描述, 要得到预期的颜色必须严格操作, 而兰色是较易控制得到的。扩孔后, 可以在钴盐、镍盐、锡盐等任何电解着色溶液中着色, 得到其他颜色。

Seddon 叙述了大尺寸的工件可以得到均匀的兰灰色, 但其他颜色重现性很差。

### 5. 多色电解着色

后续的研究是在硫酸阳极氧化后, 探索改变氧化膜的阻挡层, 来实现控制颜色的可能性。一个研究者给出了这个工艺的细节, 在已经严格控制孔隙大小的阳极氧化膜上, 采用一种保密的添加剂和计算机控制着色周期, 用低压电沉积锡, 在宽颜色范围内用计算机控制, 可以获得高度重现性的颜色。

## 五、阳极氧化的封闭

### 1. 热水封闭

新鲜的阳极氧化膜在沸水或接近沸点的热水中处理一定的时间后,失去活性,不再吸附染料,已染上的颜色不易退去,这一过程就是封闭,也称封孔。用热蒸汽也能封闭,但耗能大,应用不及热水广泛。

1931年,公布了重铬酸钾溶液封闭,封闭后的阳极氧化膜呈浅黄色,有特别高的耐蚀性,广泛应用于飞机制造业。

开始用热水封闭时,发现用硬水封闭后的表面有白印和粉霜,研究表明这同温度、pH值、水中的杂质有关,后来改用去离子水封闭,把水的pH值用醋酸调节至4.5~5.0,粉霜可以减少至最低水平。随着工艺技术的发展,质量检测更加严格,只提高水质和调整pH值仍不能满足技术要求,为此许多公司开发出除霜剂,效果很好,有的甚至可以用自来水封闭。如,德国化学品公司(Henkel)的“Sealing bloom preventer”。

### 2. 低温封闭

80年代以来,人们开发出含Ni、F溶液的“低温封闭剂”,操作温度25~40℃,封闭速度快,几乎是热水封闭的三倍,不易产生粉霜。有的配方加入少量钴盐,防止产生绿色,低温封闭的应用非常普及。

### 3. 中温封闭

醋酸镍封闭技术的广泛应用,替代了部分热水封闭工艺。醋酸镍封闭在北美洲非常流行,这得益于它具有较高的封闭质量。醋酸镍封闭的原理是:镍离子被阳极氧化膜吸附后,发生水解反应,生成氢氧化镍沉淀,填充在孔隙内,达到封闭的目的。

在中性盐雾试验和酸溶解失重试验中,用醋酸镍封闭的阳极氧化膜表现出极好的耐腐蚀性能,有人开发出的醋酸镍封闭剂,经它封闭的阳极氧化膜可以通过至少3000h的中性盐雾试验和低于1mg/dm<sup>2</sup>的磷酸-铬酸腐蚀失重试验。对于染色氧化膜,醋酸镍封闭可以防止氧化膜的退色和变色。与沸水封闭相比醋酸镍封闭允许更高的杂质含量和相对较低的封闭温度。

醋酸镍封闭工艺,其封闭效果与沸水封闭类似,但封闭速度和杂质允许量稍高,也有沸水封闭的各种缺点,如:能耗大,易产生“粉霜”,降低氧化膜的硬度,封闭时间长,水蒸气污染和安全等问题。

中温醋酸镍封闭工艺比高温醋酸镍封闭工艺有较高

的技术优势,所以高温醋酸镍封闭工艺基本被淘汰。目前广泛应用的都是中温醋酸镍封闭,在没指明的情况下都是指中温醋酸镍封闭工艺。中温醋酸镍封闭有如下优点:

(1) 对封闭工艺参数的变化敏感度较低。

(2) 封闭槽液对水质要求较低,用质量较好的自来水配制封闭槽液不会损失封闭质量。

(3) 减少封闭粉霜的产生。

(4) 减少能源消耗大约30%(相对高温封闭)。

(5) 沉积在阳极氧化膜孔隙中的氢氧化镍几乎无色,所以可以用来封闭无色光亮阳极氧化膜和染色阳极氧化膜。

醋酸镍封闭,也会出现一些缺陷,如在槽液化学成分比例失调、pH值太高、封闭时间太长时,阳极氧化膜表面会产生污迹或粉霜。如果醋酸镍封闭槽的pH值太低或氯离子浓度太高,在高铜铝合金的阳极氧化膜表面会产生腐蚀点。由于醋酸镍封闭包含阳极氧化膜的水合作用,所以会使阳极氧化膜的耐损耗能力下降。醋酸镍封闭槽液中常添加一些添加剂,如添加分散剂可以减少粉霜的产生,但是,分散剂必须能耐紫外光照射,阳极氧化膜在某些加了分散剂的醋酸镍封闭槽中封闭以后,经太阳光照射,氧化膜会变黄,变黄的程度取决于分散剂的化学成分和使用浓度。醋酸镍封闭工艺的废水包含重金属离子必须对其进行处理,才能排放,以免对环境造成污染。

近几年,有人研究出镁盐、或锂盐中温封闭剂,已经可以在生产中使用,其封闭效果和镍盐中温封闭剂接近,但没有重金属污染。

### 4. 其他封闭剂

用硅油封闭硬质阳极氧化膜,可以提高阳极氧化的电绝缘性;硅脂封闭用于制造无尘表面;脂肪酸和高温油脂封闭,用于制造红外线反射器,防止波长为4~6μm的红外线吸收损失。还有许多有机封闭剂被开发出来,在特定的条件下可以选用。  (20050816)

