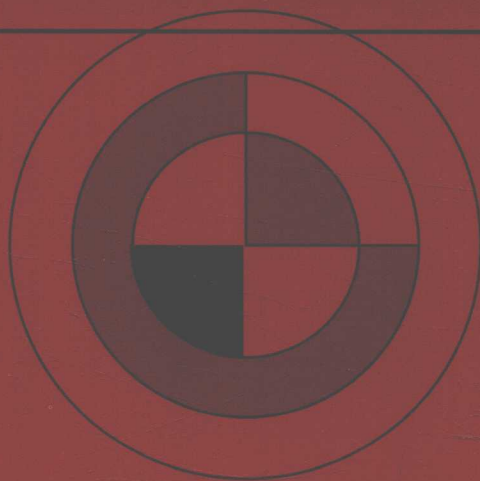


铝阳极氧化理论

(日) 佐藤敏彦 神长京子 著
史宏伟 余泉和 赵正平 等译

Theories of Aluminum Anodization



化学工业出版社

铝阳极氧化理论

Theories of Aluminum Anodization

(日) 佐藤敏彦 神长京子 著
史宏伟 余泉和 赵正平 等译



化学工业出版社

·北京·

《铝阳极氧化理论》理论覆盖面广、研究深入,全书采用问答的形式,从前处理、阳极氧化膜的生成和特点、阳极氧化各论、染色和自然发色、电解着色、电泳涂装、其他涂装和封孔处理,以及其他课题八个方面,通过100个问答,对铝材表面处理理论和工艺进行了深入浅出的论述。

本书理论性较强,涉及了大量的理论基础知识,适合于铝材加工企业技术人员、铝合金表面处理科研和教学培训人员阅读参考。

THEORIES OF ANODIZED ALUMINUM 100 Q&A, 1st edition/by Toshihiko Sato and Kyoko Kaminaga

ISBN 4-87432-012-0

Copyright© 1997 by Toshihiko Sato and Kyoko Kaminaga. All rights reserved.

Authorized translation from the Japanese language edition published by Kallos Publishing.

本书中文简体字版由 Kallos Publishing 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2018-3837

图书在版编目(CIP)数据

铝阳极氧化理论/(日)佐藤敏彦,(日)神长京子著;史宏伟等译.—北京:化学工业出版社,2018.9

ISBN 978-7-122-32629-4

I. ①铝… II. ①佐…②神…③史… III. ①氧化铝
电解-阳极氧化 IV. ①TF111.52②TG174.451

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第155611号

责任编辑:韩亚南 段志兵

文字编辑:向东

责任校对:秦姣

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京京华铭诚工贸有限公司

装订:北京瑞隆泰达装订有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张10 字数191千字 2018年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

中文版序

我并不认识佐藤敏彦先生，当看到《铝阳极氧化理论》的译稿时，才刻意对原作者的履历进行了了解。佐藤先生称得上是世界知名的铝表面处理专家。他既是日本芝浦工业大学著名教授，日本金属表面处理协会理事、轻金属协会理事，日本表面处理专业 JIS 国家标准的撰写者；又是美国表面处理协会会员、英国表面处理学会研究员。佐藤先生著述甚多，《铝阳极氧化理论》是其代表作之一，该书日文版于 1997 年出版，英文版由神长京子女士翻译，现在由史宏伟先生组织国内表面处理行业的数位专家将其翻译成中文。

我与史宏伟先生相识已久。他毕业于天津大学，主修电化学工艺专业，工作后的二十多年时间里，一直潜心钻研铝材表面处理技术，对铝材表面处理工艺也颇有心得。史宏伟先生曾是日本立邦、关西涂料在中国的总代理，之后一手创建了天津艾隆化工有限公司，率先引进日本先进工艺和配方，生产高品质阳极电泳涂料，为中国电泳铝型材表面质量的提升做出了贡献。史宏伟先生热心公益，关心行业发展，长期担任全国有色金属标准化技术委员会轻金属分标委会委员、国际 QUAS-CAP 认证的中日双方共同委员等职务，利用其精通日语和英语的优势，代表中国多次参加国际 ISO 会议，作为主要成员参与了中日双方共同提出的 ISO 28340 标准的制定。可以说，史宏伟先生是中国铝材表面处理领域一位不可多得的专家型企业家。令人称道的是，史宏伟先生还深爱中国文化，尤其是古典文学和历史研究，造就出的儒雅、谦虚、正义风范和家国情怀，让我十分钦佩。因此，我欣然接受他的邀请为其译作做序。

大家知道，中国铝挤压材生产起步于 1956 年建厂的哈尔滨铝加工厂（即东北轻合金加工厂，是中国第一个大型轻合金加工厂），当时生产能力每年仅 5000t。经过多年发展，中国已成为全球最大铝挤压材生产国，产能、产量均超过其他所有国家的总和。根据中国有色金属加工工业协会和北京安泰科信息股份有限公司的统计，2017 年中国铝挤压材产量达到 1950 万吨，占到全球总量的一半以上。

在产业规模扩大的同时，中国铝挤压产业的发展水平和发展质量不断提升。在技术装备方面，中国已进入世界领先行列，截至目前，中国已装配 45MN 以上大型挤压机 121 台，其中，国产最大挤压机 225MN，为全球独有；进口最大挤压机 150MN；拥有各种铝材表面处理生产线 1000 多条。在标准质量方面，中国已经建立起完备的、与国际接轨的铝挤压材产品标准体系，其中，GB/T 5237《铝合金建

筑型材》和 GB/T 8013《铝及铝合金阳极氧化膜与有机聚合物膜》系列国家标准得到了世界上多个国家的认可和采用。与之相应，铝挤压材尤其是型材的产品质量率先进入国际先进行列，在所有铝材产品中于 2001 年最早实现净出口，国际市场竞争能力不断提升。

以上这些变化都表明中国铝挤压产业已经与国际先进水平比肩，正在实现从模仿、跟踪到并行，甚至在个别领域实现超越的新局面。但是我们也需看到，基础研究能力不足一直是制约中国铝挤压产业实现高质量发展的短板。

当前，中国特色社会主义进入了新时代，而中国铝挤压产业也迈出由大国向强国进军的步伐。我们要贯彻“创新、协调、绿色、开放、共享”的新发展理念，具体落实到铝挤压产业，我认为就是要加强基础理论研究，推动各环节的自主创新。

表面处理是影响铝材整体质量的关键环节，迫切需要对铝材表面处理基础理论进行深入研究。《铝阳极氧化理论》一书理论覆盖面广、研究深入，采用问答的形式对铝材表面处理理论和工艺进行了深入浅出的论述，静下心来细读，一定会大有收获，大有裨益。需要指出的是，有些观点代表的是原作者一家之言，因此需要我们边阅读边思考，而在学习过程中发现的问题正是未来的创新所在。因此，我一是推荐大家看一看、读一读这本书，二是希望有更多的人投身到铝材表面处理的基础研究中来，为实现成为铝挤压强国做更多的基础工作。

中国有色金属加工工业协会理事长

范顺科

2018 年 3 月 1 日

译者前言

中国挤压机的数量和吨位、表面处理线的种类和能力、产能产量规模，远远超过世界其他国家的总和。尤其是表面处理工艺，借用中国有色金属加工工业协会理事长范顺科教授的话：“世界上有的，中国都有；中国有的，别的国家不一定有。”但是，在乐观的背后，我们也应该看到，中国在从世界铝挤压材生产的大国向强国迈进的过程中，在理论研究和科技创新方面才刚刚起步，无论是资金投入，还是科研人员的数量和水平，相对于西方国家还存在较大差距。

这本书是日本著名学者佐藤敏彦先生和神长京子女士的著作。佐藤先生著述很多，在日本铝表面处理界，在理论研究方面，他可以说是永山政一教授之后的著名人物。这本书里面涉及了大量的理论知识，简明易懂。他山之石可以攻玉，我衷心希望能借助其他国家的科研成果，使我国的铝表面处理从实践模仿阶段，迅速上升至理论研究阶段，最终进入理论指导实践的阶段。

本书翻译过程中，余泉和先生做了大量实际工作，赵正平先生也付出了巨大的努力。由于这些年的技术进步和本人水平有限，故特邀 QUALICOAT 中国主席、广亚铝业集团总工程师潘学著先生写了关于丝状腐蚀的译注，特邀 QUALISINO 首席代表、杭州集德表面技术有限公司总经理李琰写了电解抛光部分的译注，在这里一并表示衷心感谢。

本书理论性较强，适合坐下来静读、精读，国内类似的书籍似乎只有朱祖芳老师翻译过的一本日本川合慧先生的《铝阳极氧化膜电解着色及其功能膜的应用》。希望这本书能对致力于理论研究的同仁有所帮助。

史宏伟
2018. 2. 14
于佛山

原著前言

关于铝表面处理技术的专业书籍已经出版了好多本。但是这些书籍往往只是告诉你“HOW TO（如何去做）”，并没有对表面处理理论进行解说。本书将就铝表面处理技术的“WHY（为什么）”进行剖析。比如：硫酸电解溶液的温度为什么要保持在 20℃？为什么电解着色法可以获得多色氧化膜？氧化膜电泳涂装时，为什么必须施加 150V 的电压？

为了通俗易懂地回答这些问题，本书借助了如下的概念和理论：（1）氧化膜的 Keller 模型、Murphy 模型、Wood 模型；（2）多孔质层和阻挡层的物理化学意义；（3）阻挡层的离子传导和电子传导；（4）Vermilyea 的“瑕疵理论”；（5）单质子酸阴离子对阻挡层的破坏；（6）氧化膜的“化学溶解”和“电化学溶解”；（7）Murphy 的“电流恢复现象”；（8）Decker 的“孔隙充填理论”；（9）Alwitt 的“复合氧化膜理论”；（10）氧化膜孔中的电化学反应和中和反应；（11）交流电解的感应电流和非感应电流；（12）交流电解的阻抗等效回路；（13）交流电流恢复现象。

本书是在大家的建议和帮助下完成的。著作者对诸位深表谢意，在此特别对德国 G. Sperzel 先生（President of Metall-und Oberflächen Chemie Sperzel GmbH & Co. KG, Germany）深表感谢。本人与 G. Sperzel 先生有过多次交流阳极氧化与着色的机会，在其关照下，多次与国外学者讨论铝表面处理问题。本书作者之一神长京子女士也在国际会议上积极介绍她的研究。假如没有与 G. Sperzel 先生的相识，本人和神长京子女士只会是日本本土的研究人员。为此，再次衷心感谢 G. Sperzel 先生。

我希望这本书有助于澄清关于阳极氧化膜理论的疑问，解决“这是你一直想问的”问题。

佐藤敏彦

目 录

第一章 前处理	1
1 硫酸除油为什么选择高温溶液?	1
2 为什么碱蚀槽液中不再添加葡萄糖酸钠?	2
3 为什么表面活性剂或者络合剂有时不能发挥有效的作用?	2
4 过去为什么用硝酸除灰?	3
5 为什么用化学处理法可以得到“亚光面”?	3
6 化学抛光溶液为什么必须使用磷酸或者硝酸?	4
7 电解抛光为什么必须要在高电流密度下进行? 为什么铝阳极必须振动?	6
第二章 阳极氧化膜的生成和特点	7
8 在铝表面为什么能生成氧化膜?	7
9 铝阳极氧化膜上为什么有微孔?	8
10 为什么电解条件不同阳极氧化膜孔数会不同?	10
11 为什么电解条件不同阳极氧化膜的特性也不同?	12
12 为什么阳极氧化膜难以通过电流?	14
13 为什么可以测量非常薄的阻挡层的厚度?	16
14 硝酸或者甲酸溶液中为什么不能生成阳极氧化膜?	18
15 为什么不能生成非常厚的阳极氧化膜?	19
16 为什么在阳极氧化膜电解中电压急速下降时没有电流通过?	21
17 在电位-pH图的 Al^{3+} 区域和 AlO_2^- 区域中为什么能生成阳极氧化膜?	23
18 为什么阳极氧化膜具有整流作用?	24
19 为什么在铝金属/氧化物界面上能形成阳极氧化膜?	25
20 阳极氧化过程中为什么阳极氧化膜有时会发光?	26
21 为什么电解阳极氧化和阳极氧化膜可以用电路图模拟?	27
22 为什么铝阳极氧化过程中溶液温度会升高?	29
23 硬铝合金为什么不能生成阳极氧化膜?	30

24	阳极氧化过程中为什么极少发生阳极氧化膜剥落?	31
第三章 阳极氧化各论		33
25	硫酸溶液的浓度为什么选择 15%?	33
26	为什么硫酸溶液中铝浓度要控制在 10g/L 左右?	35
27	硫酸电解液的温度为什么要保持在 20℃?	36
28	硫酸溶液电解的电流密度为什么是 1~2A/dm ² ?	38
29	硫酸溶液脉冲电解为什么能快速生成阳极氧化膜?	39
30	硫酸溶液交流氧化膜为什么不能普及?	41
31	为什么在草酸溶液中形成的氧化膜更耐用?	43
32	为何草酸阳极氧化中草酸的浓度为 2%~5%?	45
33	草酸阳极氧化为什么采用交流-直流叠加电解?	45
34	铬酸阳极氧化膜为什么是不透明的乳灰色氧化膜?	47
35	磷酸阳极氧化膜为什么孔径大?	48
36	为什么混酸阳极氧化膜硬度高却未获得广泛使用?	49
37	硫酸-硼酸混合酸阳极氧化膜有什么特点?	50
38	碱性溶液中为什么能生成阳极氧化膜?	51
39	硼酸铵溶液为什么不能生成多孔膜?	51
40	非水溶剂溶液中为什么能生成阳极氧化膜?	52
41	为什么无水表面处理工艺不能形成阳极氧化膜?	52
第四章 染色和自然发色		54
42	为什么阳极氧化膜能进行染色?	54
43	为什么染料受光照射会改变特性?	55
44	为什么对染色溶液的 pH 值进行管理很重要?	55
45	为什么将阳极氧化膜浸泡到草酸铁铵溶液中能着色成金黄色?	56
46	硫酸交流氧化后放入无机盐水溶液中浸泡, 氧化膜为什么能形成 各种颜色?	57
47	铝合金阳极氧化膜为什么能发色?	57
48	草酸阳极氧化膜为什么是黄色的?	58
49	在有机酸和硫酸的混合溶液里为什么能生成有色阳极氧化膜?	59
50	低温硫酸溶液中形成的阳极氧化膜为什么是褐色的?	60
51	Ematal 溶液阳极氧化膜为什么是不透明的白色?	61
第五章 电解着色		63
52	电解着色是谁发明的?	63

53	二次电解阳极氧化膜时会发生什么样的反应?	64
54	电解着色法为什么阳极氧化膜孔中会有金属沉积?	64
55	阳极氧化膜在电解着色液里进行电解时会发生什么样的变化?	68
56	交流电解着色的电流波形为什么是畸变的?	71
57	电解着色的电极反应理论研究到什么样的深度了?	74
58	交流电压的频率和溶液温度对着色有何影响?	76
59	电解着色时的电流-时间曲线为什么成衰减曲线?	77
60	电解着色生产线为什么必须进行严格的生产管理?	79
61	为什么直流电解着色短时间内就可获得深色?	81
62	为什么会发生剥离?	82
63	阳极氧化膜在硫酸铜溶液中交流电解时为什么着色颜色是绿色的?	83
64	为什么在欧美使用锡盐而在日本使用镍盐电解着色?	85
65	电解着色溶液为什么会老化?	85
66	镍盐电解着色时为什么要添加硼酸?	86
67	锡盐电解着色的溶液里为什么要添加甲酚磺酸?	90
68	金属在膜孔中析出为什么阳极氧化膜就着上色了?	90
69	为什么电解着色法可以获得多色阳极氧化膜?	92
70	为什么电解着色氧化膜具有良好的耐候性和耐蚀性?	96
71	为什么用电解着色法能生成花纹图案?	98
第六章 电泳涂装		100
72	电泳涂装是什么样的涂装方法?	100
73	在阳极发生了什么样的反应?	102
74	铝阳极氧化膜在硼酸铵溶液中再次阳极氧化会发生什么样的变化?	104
75	勃姆体型氧化膜在硼酸铵溶液中阳极氧化时会发生什么样的变化?	107
76	涂料析出的难易程度由什么决定?	108
77	电解质阴离子对阳极氧化膜的二次阳极电解有什么影响?	110
78	阳极氧化膜在油酸钠溶液中二次阳极化会怎样?	111
79	在电泳涂料工作液中对多孔氧化膜二次阳极化会怎样?	115
80	电泳涂料的析出量受哪些因素影响?	119
81	对电解着色阳极氧化膜进行电泳涂装时为什么电解着色膜会褪色?	121
82	为何阳离子电泳涂装不适合于铝建材?	123
83	为何氟树脂系电泳涂膜的耐久性好?	124
第七章 其他涂装和封孔处理		125
84	粉末涂料的优、缺点是什么?	125

85	在涂装前为什么要进行涂装前处理?	127
86	为什么要对涂膜进行固化处理?	128
87	为什么化学蒸气熏制处理后的铝阳极氧化膜耐蚀性提高了?	129
88	阳极氧化膜为什么必须要进行封孔处理?	129
89	常温封孔的优缺点是什么?	131
第八章 其他课题		132
90	为什么对硫酸阳极氧化膜施加低压交流电,不久就有交流电流通过?	132
91	为什么在铝上难以进行电镀?	133
92	用计算机模拟可进行哪些研究(其1)?	134
93	用计算机模拟可进行哪些研究(其2)?	135
94	用计算机模拟可进行哪些研究(其3)?	138
95	铝表面处理膜可能有哪些新用途(其1)?	138
96	铝表面处理膜可能有哪些新用途(其2)?	140
97	铝表面处理膜可能有哪些新用途(其3)?	141
98	铝表面处理膜可能有哪些新用途(其4)?	142
99	为什么取代阳极氧化膜的铝表面处理方法不能普及?	143
100	将来的铝建材表面处理会如何发展?	144
参考文献		148

第一章 前处理

1 硫酸除油为什么选择高温溶液？

如表 1.1 所示，铝合金脱脂清洗的方法各异。表 1.1 的硫酸法在铝材等的清洗中广泛应用。硫酸浓度在 5%~25% 之间，浓度低于 5% 或者高于 25% 会有什么不良影响？

表 1.1 铝材脱脂清洗方法

种类	溶液组成/%	温度/℃	时间/min
有机溶剂法	三氯乙烯 四氯乙烯	室温 蒸汽 煮沸液	
表面活性剂法	肥皂 合成洗涤剂	室温(20)~80	
硫酸法	硫酸 5~25	60~80	1~3
电解法	氢氧化钠 1~2	室温(20)	0.5
磷酸盐法	碳酸钠 磷酸盐 表面活性剂	室温(20)~70	0.5~3
碱性法	氢氧化钠 5~20	40~80	

硫酸浓度低于 5% 也能除油，但对铝基材自然氧化膜、油污等的溶解能力下降，除油时间长。从生产效率的角度考虑，5% 以下的浓度是不可取的。

那么浓度高于 25% 呢？随着硫酸浓度增加，硫酸溶液的黏度也相应增加，铝的溶解能力下降，除油时间变长。此外，高浓度的硫酸溶液除油后，水洗时带出的硫酸量加大。因此，硫酸浓度不在 5%~25% 的范围内也能除油，但从工业生产的角度考虑，5%~25% 的范围比较合适。

硫酸除油的溶液温度选择在 60~80℃ 之间。低于 60℃ 或高于 80℃ 是否能除油？低于 60℃ 也能除油，但时间偏长。根据反应速度理论，“一般来说，温度每增加 10℃，化学反应的速度将增加 2 倍”。按照该理论，室温下的除油速度与 60℃ 时比相差 16 倍。高于 80℃ 也可以除油，但 80℃ 以上的高温槽液腐蚀性太强，铝表面会遭到破坏，局部还有变粗糙的可能。另外，80℃ 以上的高温除油有个很大的缺

点，就是会产生大量的水蒸气，致使硫酸溶液浓缩。所以，从工业生产的角度来看，60~80℃的温度范围是最适合的。

2 为什么碱蚀槽液中不再添加葡萄糖酸钠？

在酸性除油槽液和碱蚀槽液中，不单有酸、碱等，通常还会有作为添加剂的有机物加入其中。这类有机物是以表面活性剂、络合剂为代表的添加剂。表面活性剂等往往决定铝材表面的润湿性。因此，在除油槽液和碱蚀槽液中添加表面活性剂使铝材表面易于浸润，确保除油、碱蚀能够均匀进行，有效抑制铝基体与酸、碱的剧烈反应。另外，灰尘和杂质等在表面活性剂作用下，污物分离上浮，显示出洗涤剂的作用。因此会在脱脂、碱蚀槽液里添加适量的表面活性剂。为此，各个公司都拥有自己独特的除油、碱蚀的配方。

络合剂也叫螯合剂。“螯合”一词来源于希腊语“螃蟹”一词。络合剂是与金属离子进行配位结合，使金属离子的性质发生变化的化合物。例如，铵离子是铜离子典型的络合剂。在硫酸铜水溶液中添加碳酸钠，会产生碳酸铜沉淀。但是在硫酸铜水溶液里加入铵离子后，即使再加入碳酸钠，也不会产生碳酸铜沉淀。亦即因铜离子与铵离子发生了络合反应，使铜离子的性质发生了改变。

用碱腐蚀铝时，随着碱蚀槽内铝离子浓度不断增加，会产生氢氧化铝沉淀。沉淀物沉积于槽底变成坚硬的固体。但在碱蚀槽中葡萄糖酸钠的含量达每升数克时，就难以产生氢氧化铝沉淀。因为葡萄糖酸根离子是铝离子的络合剂。在碱蚀槽内添加合适的络合剂，可以得到与葡萄糖酸钠同样的效果。

基于此，以往一直在碱蚀槽液里添加葡萄糖酸钠。但是近年来添加葡萄糖酸钠不再作优先考虑。这牵涉到碱蚀槽液的回收再利用问题。碱蚀槽液中铝离子含量增加时，可采用拜耳法除去并进行再利用。此时，若碱蚀槽内含有葡萄糖酸钠，则不能用拜耳法去除铝离子。

3 为什么表面活性剂或者络合剂有时不能发挥有效的作用？

金属表面处理的关键是选好和使用好表面活性剂或者络合剂。皂液是一种表面活性剂的水溶液，但是加入酸时，油滴就会浮上水面。这是因为油酸根离子变成了油酸，油酸没有表面活性剂的作用。也就是说，表面活性剂或者络合剂有时取决于水溶液的pH值。柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸等可与铝离子形成络合物，但在强酸性溶液中却不能形成络合物。

另外，络合剂对金属离子有着强选择性。铵离子可以与铜离子形成络合物，而与铝离子则不能形成络合物。更有甚者，络合剂与金属离子有可相溶和不可相溶两

种情况，如何正确使用非常关键。

4 过去为什么用硝酸除灰？

经过碱腐蚀后的铝材表面会有一层灰黑色的灰状物，这层灰黑色的附着物俗称“挂灰”，挂灰是铝合金中所含的 Si、Mg、Fe、Cu 等杂质元素附着在铝材表面形成的，用含 30% 左右的硝酸溶液即可除去。为什么选择硝酸除灰？可否可用硝酸以外的其他酸？

用硝酸以外的其他的酸，比如说用硫酸也可以除灰。但是，与硫酸相比，硝酸可以在短时间内完全除去挂灰。硫酸与硝酸的不同之处在于，硝酸是氧化性的酸，而硫酸不是。一般来说，金属溶解在氧化性的酸性水溶液中比在非氧化性的酸性水溶液中要快。以在海洋里的金属腐蚀为例，靠近海面的金属腐蚀比深海更严重，这是因为深海中氧气含量少，而海面附近氧气含量多。

从“挂灰在氧化性的酸性水溶液中可以完全除去”的原理出发，并非一定得使用硝酸除灰。比如，添加过氧化氢的硫酸水溶液也可除去挂灰。

基于此，硝酸一直都在使用。但是近来硝酸不怎么受青睐了，主要是因为采用硝酸除灰，硝酸根离子 (NO_3^-) 会带入硫酸阳极氧化槽液中，妨碍阳极氧化的进行。硝酸根离子与氯离子一样，在阳极氧化时都会破坏氧化膜。

5 为什么用化学处理法可以得到“亚光面”？

将铝材放入水溶液中进行处理，如果水溶液中所含的化学药品的种类不同，则其结果会大相径庭。单单是去除污物（脱脂）就有做成光面（化学抛光）和做成非亮光面（腐蚀或者化学亚光面）两种选择。

造成这种差异的原因是什么呢？一般来说，水溶液中金属的腐蚀有全面腐蚀和斑状腐蚀。斑状腐蚀也叫“点腐蚀（pitting corrosion）”，在含氯离子的水溶液中容易产生。

表 5.1 所示是铝化学亚光面处理方法。从表中可以看到，多数是含有氯化物或氟化物的溶液。氯与氟是同族元素，其化学性质相似点很多。氯离子或者氟离子在酸性条件下，因其高正向电极电位，会在金属表面迅速产生点腐蚀^①。这类离子也会破坏金属表面极薄的自然氧化膜。利用氯离子或氟离子这类特殊的作用，可对金属表面进行亚光面处理，或让其发生均匀的点腐蚀。

^① 译者注：氟离子和氯离子的电极电位与溶液的 pH 值有很大关系，有兴趣的读者可以查阅电极电位-pH 曲线图。

表 5.1 铝化学亚光面处理方法

溶液组成/%	温度/℃	时间/min
氢氧化钠 5~25	50~70	1~10
氟化铵 5~15 硫酸铵 约 10	18~20	2~3
氢氧化钠 5~10 氟化钠 4	80~100	1~3
氯化钠 35 氯化钙 4 盐酸 25	20~50	0.5~1
磷酸 50~70 氯化铁 30~50	80~100	1~2
氟化铵 3~5	20~40	1~5

此外,表 5.2 所示是电解亚光表面处理方法,这种方法溶液里也含较多的氯离子。

表 5.2 铝的电解亚光表面处理方法

溶液组成/%	温度/℃	时间/min	电流密度/(A/m ²)
盐酸 5~20	20~60	1~2	10~30
硫酸 1~2 盐酸 0.3	75~80	0.5~1	70
氢氧化钠 8~20 葡萄糖酸钠 20~25	30~80	3~10	10~80
硫酸 50~80 葡萄糖酸钠 0.1~5	60~100	3~10	10~80
硫酸铵 10 氨基磺酸 5 表面活性剂	40	0.5	10
盐酸 1 氯化铝 2	10	—	2~8

6 化学抛光溶液为什么必须使用磷酸或者硝酸?

表 6.1 所示是化学抛光方法。此方法中溶液里含有磷酸和硝酸。为什么选择磷酸和硝酸?

表 6.1 化学抛光方法

溶液组成/%	温度/℃	时间/min
磷酸 40~80 硝酸 2~10	80~100	0.5~4

溶液组成/%	温度/°C	时间/min
磷酸 60 硝酸 20 醋酸 20	100~	1~5
磷酸 70~80 硝酸 3~5 醋酸 5~15 氯化铜 0.05~1	90~	1~5

根据相关金属表面处理的教书记载,为了进行化学抛光和电解抛光,铝-抛光溶液界面须有一层固体膜和黏液膜(图 6.1)。从化学抛光的机制分析,以下两点很重要。

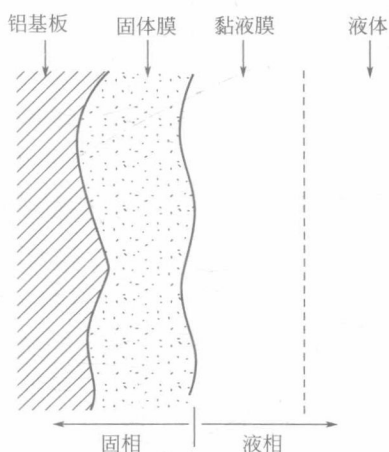


图 6.1 化学抛光和电解抛光机理

(1) 一方面,基于高温状态下酸的氧化作用,在铝表面生成氧化膜;但另一方面基于酸的溶解作用,氧化膜被溶解。如此反复,氧化膜的生成和溶解作用之间保持平衡,得到平滑的、光反射率大的表面。

(2) 另外,黏度高的酸溶解了铝表面以后,铝表面附近生成的金属盐向液体中缓慢扩散,其浓度梯度在凸出处的表面变陡,在凹陷处变缓,结果就产生平滑化的抛光作用,从而得到亮光面。

从以上分析中可以明确,从氧化作用来说,必须要有硝酸,从高黏度酸来说,磷酸也是必要的。从这个概念出发,硝酸-丙三醇-过氧化氢之类的混合水溶液也可以作为化学抛光的溶液。事实上,市场上也有售含过氧化氢的混合水溶液的化学抛光液。

含有硝酸的化学抛光溶液产生的黄烟是氮氧化物气体(NO_2 及 NO_x),化学反应



氮氧化物是有毒的气体，对大气会产生污染。

7 电解抛光为什么必须在高电流密度下进行？为什么铝阳极必须振动？

阳极氧化是在每平方米 1A 至几安的电流密度下进行的，如表 7.1 所示。与阳极氧化相比，电解抛光是在几倍至几十倍的电流密度下进行的。低电流密度能否进行电解抛光？

表 7.1 铝电解抛光方法^①

溶液组成/%	温度/℃	时间/min	电流密度/(A/m ²)
磷酸 84	60	4~20	20~80
无水碳酸钠 15 磷酸钠 5	80	5	4~17
硫酸 4~15 磷酸 40~80 铬酸 0.2~9	70~90		

金属的阳极溶解过程是金属变成金属离子的过程和溶解掉的金属离子从金属表面逐渐扩散到溶液中的过程。阳极的电流密度小，溶解掉的金属离子量就少，金属离子立即扩散到溶液中去，这种状况下不能进行电解抛光。另外，阳极电流密度大，金属表面产生大量的金属离子。这些金属离子不能及时扩散到溶液中去，在金属表面形成浓的金属离子相。因这些浓的金属离子相的存在才得以进行电解抛光。因此，对电解抛光来说，高电流密度是必要条件。

有关振动方面中山孝廉做了如下的解释：

“如果以磷酸作为电解液，在静止阳极，正常进行普通电解抛光操作时，在电压上升状态下的阳极有绝缘性强的微气泡连续不断地急速冒出，附着在铝材表面。在静止状态下的电解抛光，由于电流优先通过绝缘性弱的部位进行电解，导致电流能通过的表面变少的情况出现。因此，被电解抛光过的铝表面形成的是凸凹的、散射的面，而不是镜面。阳极面电流随时都与细密绝缘强泡层和溶液黏度相关（取决于电解溶液的黏度和电极的形状等而有所不同），振动让其脱落以便继续电解抛光。因此，电解抛光过程中的振动使铝工件摆脱密度高、绝缘性强的泡沫层，使电流连续通过，电解抛光得以继续进行。”

① 译者注：欧洲汽车部件的电解抛光工艺通常采用含磷酸、硫酸和微量抑制剂的环保配方替代以前含铬酸或硝酸的传统配方，工艺温度 60~70℃，电流密度 15A/dm²（峰值电流密度），时间 4~12min。电流输出的稳定性和精准性对工件光亮度和生产效率的影响很大，很多国内外汽车行业的零部件供应商选用德国 MUNK 的电源。