

# 铝合金阳极氧化 工艺技术应用手册

● 朱祖芳 编著

Al



冶金工业出版社  
<http://www.cnmp.com.cn>

# 铝合金阳极氧化 工艺技术应用手册

李 强 编著



中国化工出版社  
China University of Chemical Technology  
http://www.cicp.com.cn

# 铝合金阳极氧化工艺 技术应用手册

朱祖芳 编著

北 京  
冶 金 工 业 出 版 社  
2007

## 内 容 简 介

本手册重点回答有关铝材表面处理工艺“如何做”的问题，主要介绍了铝合金阳极氧化工艺（包括阳极氧化、电解着色、封孔等）、化学转化和抛光处理的槽液成分以及工艺参数，同时对无铬化学转化处理、功能阳极氧化膜等其他铝合金表面处理技术进行了讲解；具体说明了铝阳极氧化膜的性能和检测方法，以及阳极氧化膜缺陷的成因和防治措施等。附录内容包括变形和铸态铝合金国内外牌号的成分、槽液分析方法、阳极氧化的中国标准名称和相关的国外标准号与名称、我国和国外的主要期刊等。

本手册表述简明，内容丰富，是从事材料表面处理的生产技术人员的一本实用参考书，也可供从事材料研究、应用和教学的人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

铝合金阳极氧化工艺技术应用手册/朱祖芳编著. —北京: 冶金工业出版社, 2007. 5

ISBN 978-7-5024-4252-1

I. 铝… II. 朱… III. 铝合金—阳极氧化 IV. TG178

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 050481 号

出 版 人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 张 卫 (联系电话: 010-64027930; 电子信箱: bull2820@sina.com)

张爱平 (联系电话: 010-64027928; 电子信箱: zaptju99@163.com)

美术编辑 王耀忠 版面设计 张 青

责任校对 白 迅 李文彦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4252-1

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2007 年 5 月第 1 版, 2007 年 5 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 9 印张; 166 千字; 130 页; 1-3500 册

29.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

## 前 言

铝是有色金属中产量最高、应用最广的金属材料。在金属结构材料中，它的产量仅次于钢铁。2005 年我国电解铝的产量达到 780.6 万 t，接近全世界总产量的四分之一。同年的铝材产量已经突破 583 万 t，其中挤压铝型材的生产发展尤为迅速，2005 年挤压铝型材的产量已经接近 305 万 t，2006 年可能达到 350 万 t。目前，我国的挤压铝型材企业在 650 家以上，各种挤压机保有数大约 4250 台，都稳居世界的首位。建筑业的铝合金总消费量 2005 年已经达到 268 万 t，其中建筑铝型材超过了 208 万 t。正因为有如此强大的生产能力、装备规模 and 实际消费量作为基础，铝型材表面处理技术和工艺水平才得以迅速提高，目前我国建筑铝型材生产已进入国际先进水平的行列。我国的铝型材表面处理生产技术，尤其是阳极氧化工艺，门类齐全，工艺先进，包容了世界上的各种先进的工艺路线和技术装备。在吸收国外先进技术和国内研发成果的基础上，形成了具有中国自己特色的工艺技术、生产装备和工艺规范。套用一句老话，我国铝合金材料的表面处理生产是在多快好省中形成与发展的，并且已经形成铝材阳极氧化工艺的技术基础。

铝合金的阳极氧化处理是目前铝表面处理的主要方法，在众多的铝表面处理技术中，阳极氧化的工艺制度相对比较复杂和严谨，阳极氧化膜的质量与铝合金材料的成分和结构有着十分密切的关系，因此可以具有比较大的技术研讨空间。建筑、装饰及工程用的阳极氧化膜是铝阳极氧化处理的三个重要方向，也是三项最重要的应用领域。从铝合金应用范围与生产规模来看，建筑用铝型材的阳极氧化仍然占据最重要的位置。在过去的大约 20 年中，我国铝合金的阳极氧化技术的研究和开发，是以建筑铝型材的阳极氧化为中心和目

标而发展的。我国铝合金阳极氧化的大规模生产，也是从引进建筑铝型材阳极氧化设备和工艺开始的，20年来已经发展成为世界上最大的生产体系。因此，习惯上只要说到铝合金阳极氧化，常常自觉不自觉地以建筑铝型材的阳极氧化作为技术的出发点，虽然这是可以理解的，但是阳极氧化并不仅限于建筑铝型材。因此，仅仅关注建筑铝型材的阳极氧化，在技术方面实际上有偏颇之处。

建筑用铝合金阳极氧化的工艺选择，主要考虑在大气环境中的保护性和耐用性。同时由于建筑用铝合金使用量很大，必须充分注意降低成本和提高成品率。装饰用铝合金阳极氧化表面的外观要求更高，而且可能需要高光泽的表面，涉及到铝合金类型的选择和阳极氧化工艺调整等特殊方面。在工程上，阳极氧化较多用于处理形状复杂的铝合金零部件，其中铸造零部件（特别是压铸件）占相当大的比例。在这个领域中，阳极氧化的工艺选择与工程特性密切相关，在注意铝合金保护性能的基础上，强调其硬度或耐磨性等工程特点就是一例。

2004年作者编著的《铝合金阳极氧化与表面处理技术》出版之后，受到广大业者的关注和欢迎，作者深感欣慰并借此机会表示由衷感谢。从广大读者反馈的信息，以及来自全国铝型材厂及机械与装饰用的铝合金阳极氧化工厂的意见中了解到，希望编写一本技术数据更为详尽、操作性更强的工艺技术著作，这既是对原书主要内容的精练表达，又是对原书技术的补充和延伸。为此，作者经过反复考虑，经与生产一线广大技术人员沟通，在核对已经收集到的有关资料之后，编写了这本《铝合金阳极氧化工艺技术应用手册》。本手册的重点是回答“如何做”(HOW?)的问题，而不是回答“为什么”(WHY?)的问题。考虑到生产一线技术人员和操作人员的需要，同时也考虑到诸多技术领域广大读者的需要，本手册对图、表做了适当的技术说明，并在相关内容方面有所延伸。

工艺技术的手册性著作，需要考虑内容的针对性、技术的实用性、数据的可靠性、工艺的准确性和适时性，以及表达的精练、流畅和一贯性。本手册的选材除了建筑铝合金阳极氧化技术之外，尽

可能兼顾到其他方面的阳极氧化处理的特点，收集多方面阳极氧化的工艺信息。手册不仅简述了建筑铝型材阳极氧化必须具备的机械或化学预处理、阳极氧化、电解着色和常温封孔等常规工艺，还介绍了无铬化学转化处理、化学抛光、三次电解多色化处理、中温封孔和功能性阳极氧化膜等内容；而且比较详细地介绍了不同工业应用部门对于铝合金牌号和形态的要求，阳极氧化膜缺陷的成因及防治方法等。此外，手册附录还列出了铝合金阳极氧化处理需要的有关技术资料，如变形铝合金和铸造铝合金的成分、主要生产国牌号的对照，阳极氧化各种槽液成分的化学分析方法，不同厚度的铝合金板材单位重量的面积对照等。为了便于读者了解更多信息，附录中也列出了与铝阳极氧化有关的中国标准与国际、欧洲、美国和日本标准的名称，有关铝阳极氧化词汇的中、英、日对照和释义，以及国内外有关表面技术和涂层涂料的主要期刊等。

由于各种技术资料的来源不同，作者在筛选信息方面虽然做了很多努力，但囿于作者自身知识和经验的局限性，不可避免地存在取舍内容的主观性，手册中存在的偏颇和不妥之处，欢迎广大读者批评指正。

朱祖芳

2007年3月

# 目 录

## 1 铝及铝合金的性能和特点

1.1 铝及铝合金的优点和缺点 .....	1
1.1.1 铝的特点和优点 .....	1
1.1.2 铝的缺点 .....	2
1.1.3 铝表面处理的的目的 .....	2
1.2 铝的物理性质 .....	3
1.3 铝的化学性质和表面钝性 .....	5
1.3.1 铝的热力学稳定性 .....	5
1.3.2 铝及铝合金的氧化膜 .....	6
1.3.3 铝的腐蚀 .....	7
1.4 铝的表面处理 .....	10
1.4.1 阳极氧化处理 .....	11
1.4.2 化学转化处理 .....	11
1.4.3 电镀或化学镀处理 .....	11
1.4.4 有机物涂装处理 .....	12
1.5 铝合金的应用 .....	12
1.5.1 铝合金不同应用领域对于表面状态和合金形态的考虑 .....	12
1.5.2 各种应用领域的铝合金牌号及加工形态 .....	13

## 2 铝合金材料的基础知识

2.1 变形铝合金及铸造铝合金 .....	17
2.1.1 变形铝合金系 .....	17
2.1.2 变形铝合金状态 .....	19
2.1.3 铸造铝合金 .....	19
2.2 铝合金板带材 .....	20



2.3 铝合金挤压型材及管、棒、线材·····	22
2.4 铸造铝合金及铝合金铸件·····	24

### 3 铝合金阳极氧化处理工艺

3.1 普通阳极氧化处理工艺·····	26
3.1.1 阳极氧化的分类及特点·····	26
3.1.2 阳极氧化处理的工艺参数·····	28
3.1.3 硫酸、草酸、铬酸和其他酸溶液的阳极氧化工艺参数·····	31
3.2 铝合金阳极氧化生产工艺流程示例·····	32
3.3 硬质阳极氧化处理·····	35
3.4 微弧氧化·····	37
3.4.1 微弧氧化的工艺·····	37
3.4.2 微弧氧化膜的成分和结构·····	38
3.4.3 微弧氧化膜的性能·····	39

### 4 铝阳极氧化膜的着色工艺

4.1 铝阳极氧化膜的电解着色工艺·····	40
4.1.1 锡盐电解着色的工艺参数·····	41
4.1.2 镍盐电解着色的工艺参数·····	44
4.1.3 其他金属盐溶液的电解着色工艺参数·····	47
4.2 阳极氧化膜的染色工艺·····	48
4.2.1 无机颜料染色·····	48
4.2.2 有机染料染色·····	49
4.3 三次电解多色彩着色工艺·····	50

### 5 阳极氧化膜的封孔

5.1 阳极氧化膜的热封孔·····	53
5.1.1 阳极氧化膜的沸水封孔·····	54
5.1.2 高温水蒸气封孔·····	55
5.2 阳极氧化膜的铬酸盐封孔·····	56
5.3 阳极氧化膜的冷封孔·····	56
5.4 阳极氧化膜的有机物封孔·····	58

- 5.5 阳极氧化膜的中温封孔..... 59
- 5.6 染色阳极氧化膜的封孔..... 59

## 6 铝的抛光处理

- 6.1 机械抛光..... 60
- 6.2 化学抛光..... 60
- 6.3 电化学抛光..... 61

## 7 其他表面处理技术

- 7.1 化学转化处理..... 63
- 7.1.1 铬酸盐处理..... 63
- 7.1.2 磷铬酸盐处理..... 64
- 7.1.3 无铬化学转化处理..... 65
- 7.1.4 化学转化膜的厚度和成分测定..... 66
- 7.2 电镀和化学镀处理..... 67
- 7.3 功能阳极氧化膜的技术原理..... 68

## 8 铝阳极氧化膜的性能及其测试

- 8.1 铝阳极氧化膜的性能..... 70
- 8.2 外观和色差..... 72
- 8.3 氧化膜厚度..... 73
- 8.4 封孔质量..... 74
- 8.5 耐腐蚀性和耐候性..... 75
- 8.6 硬度..... 76
- 8.7 耐磨性..... 77
- 8.8 其他性能..... 78
- 8.9 铝阳极氧化膜的食品适用性..... 79

## 9 铝阳极氧化膜的缺陷成因及防治措施

- 9.1 铝阳极氧化工艺失误造成的表面缺陷..... 82
- 9.2 铝阳极氧化膜缺陷的冶金因素..... 85

9.2.1 不同成分铝合金的阳极氧化特性 .....	85
9.2.2 铝合金成分在阳极氧化中的作用 .....	86
9.2.3 铝合金组织结构在阳极氧化中的作用 .....	88
9.2.4 铝合金表面状态在阳极氧化中的作用 .....	89
9.3 阳极氧化膜的常见缺陷、成因及防治措施 .....	90

## 10 铝阳极氧化工厂的废水和 废液处理的环境考虑

10.1 阳极氧化中废水废液的处理 .....	95
10.2 铬酸盐处理中废水废液的处理 .....	97
10.3 废水废液处理的新技术思路 .....	97

## 附 录

附录 1 常用变形铝合金和铸造铝合金的化学成分 .....	99
附录 2 常用铸造铝合金的牌号及其主要化学成分 .....	105
附录 3 不同厚度的铝合金板材单位质量的面积对照表 .....	106
附录 4 铝阳极氧化生产线各工序槽液成分的化学分析方法 .....	107
附录 5 铝合金阳极氧化的有关标准名称 .....	114
附录 6 铝阳极氧化有关词汇中英日对照及释义 .....	120
附录 7 国内外有关金属表面技术的主要期刊 .....	127
参考文献 .....	129

# 1 铝及铝合金的性能和特点

## 1.1 铝及铝合金的优点和缺点

### 1.1.1 铝的特点和优点

相对于通常使用的钢铁材料，铝具有以下的重要特点和优点。基于这些特点与优点，铝及其合金在许多领域得到广泛的应用。

(1) 质量轻。铝的密度约为  $2.7\text{g/cm}^3$ ，只是钢铁的  $1/3$ 。铝合金不仅应用于飞机制造等方面，而且由于当前节省能源的需要，车辆与舟船等常用交通工具的轻量化更加突出，铝合金在这方面也得到更加广阔的应用。此外，在土木结构和建筑门窗等方面，铝合金制造的结构也已经被广泛采用。

(2) 耐腐蚀。铝及铝合金在大气中不会“生锈”，耐大气腐蚀性远优于钢铁。这是由于铝对于空气中的氧具有较大的亲和力，因此，当铝的表面曝露大气中时，其表面很快就能生成一层附着力强、致密的有一定保护性的自然氧化膜。尽管氧化膜的厚度很薄，只有  $0.01 \sim 0.05\mu\text{m}$ ，但这已经赋予铝及铝合金优良的耐大气腐蚀性。特别是铝的阳极氧化处理，由于铝的阳极氧化膜是透明膜，既可以保持铝原有的金属质感，而且又可大幅地提高金属铝原表面的硬度、耐腐蚀性和耐磨损性，从而大大拓宽铝及铝合金的应用范围。

(3) 铝容易形成各种合金。铝合金可以满足多方面新的性能要求，尤其可满足力学性能与腐蚀性能方面的需要。目前已经使用的工业铝合金品种已达 400 多种，形成 8 个系列，从延展性最好的低强度纯铝  $1 \times \times \times$  系到超高强度的  $7 \times \times \times$  系合金，极限抗拉强度已经高达  $690\text{MPa}$ 。铝合金可以通过热处理进行进一步强化，其比强度甚至可以与优质合金钢媲美。

(4) 加工成形性好。铝及其合金的压力加工产品，如板、管、棒、型、线、箔和粉都可以生产，并且其产品都已经得到广泛的工业应用。另外，许多铝的零部件和工艺品还可以通过铸造工艺得到。铝合金还可以进行车、铣、镗、刨等机械加工。

(5) 热传导性高。铝的热传导性虽次于铜，其热导率相当高，约为铜的  $50\% \sim 60\%$ ，而单位重量的热导性则优于铜。不论加热还是冷却，铝都是很好的金属介质。为此，在食品工业、化学工业、石油工业和航空工业中，铝材是被广泛采用的热交换器材料。此外，铝是生产金属厨具的首选材料。

(6) 导电性好。铝是两个常用的高电导率金属之一，电导体级别的铝是 IACS（国际退火铜标准）的 62%，然而铝的密度只有铜的 1/3，因此，单位重量的铝却是相同单位重量的铜导电性的两倍。

(7) 光反射性强。抛光的铝对于无线电波、可见光波，直至红外光波等所有电磁光波都具有极强的反射性。抛光的铝表面对于白光的反射率达到 80% 以上。

(8) 无低温脆性。铝的低温拉伸强度比较高，可以用于低温结构材料。

(9) 耐核辐照性。铝的热中子吸收截面小，仅为  $0.23 \times 10^5$  Pa 左右，适合于热中子核反应堆使用。

(10) 冲击吸收性比较好。铝及铝合金的冲击吸收性好，适于制作汽车的保险杠。

(11) 非磁性，冲击不产生火花。铝及铝合金是非磁性的，且受冲击时不产生火花。这一性能在某些特殊用途时是非常可贵的特性，由此可作为电器设备的屏蔽材料，或作为易燃易爆的器材、仪表材料等。

(12) 可焊接。铝及铝合金通过惰性气体电弧焊接后的外观、耐腐蚀性和力学性能都比较好，可以满足焊接结构件的需要。

(13) 无毒性。铝对于生物体是无毒的。

(14) 回收再生性好。铝的熔点只有 650℃ 左右，碎屑和废料很容易熔化再生回收，中熔再生的能量消耗只有 3%。

### 1.1.2 铝的缺点

尽管铝具有上述优点和特点，但是铝也有其本身的缺点和弱点，其中有一些缺点可能就是从优点衍生的。其主要缺点是：

(1) 铝的硬度比较低，与此同时其耐磨性也比较差。

(2) 铝在凝固时体积收缩率比较大，大约为 6.6%。

(3) 铝的线膨胀系数比较高。

(4) 铝的熔点比较低，铝和铝合金的使用温度不可能超过 200℃，因此其高温的使用受到限制。

(5) 铝的弹性模量只有钢的 1/3。

(6) 铝的电极电位很负，因此铝与异种金属接触时，容易作为阳极产生严重的电偶腐蚀。

### 1.1.3 铝表面处理的目的是

铝表面处理就是为了克服铝的上述缺点，主要是铝表面性能的缺陷，从而扩大铝的应用范围和使用寿命。对于铝合金的应用来说，其表面处理是不可缺

少而又十分重要的技术措施。工业规模的铝及铝合金的表面处理方法，通常有阳极氧化处理、化学转化处理<sup>①</sup>、电镀或化学镀处理、表面有机物涂装（喷粉或喷漆）等。其中应用最广的就是阳极氧化处理，在使用要求不高的情形下可以进行单一的化学转化处理，有时候直接称为化学氧化。化学转化膜通常作为表面有机物涂装的底层，必要时阳极氧化膜也可以作为有机物涂装的底层。

铝材表面处理的目的是，从根本上说就是要解决或提高铝合金的防护性（protection）、装饰性（decoration）和功能性（function）三方面问题。铝的腐蚀电位比较负，比较容易发生全面腐蚀，而铝与其他金属接触（包括电接触）时，由于电偶作用使铝的腐蚀明显加速，也就是说铝的电偶腐蚀问题非常突出。因此防护性主要指防止铝的腐蚀和保护金属铝的外观，阳极氧化膜和有机聚合物涂层是最常用的两种表面保护手段。装饰性主要从美观出发提高其外观品质，如提高金属的表面光泽、除去表面缺陷或挤压条纹、金属表面着各种颜色或各种纹饰等等。为了使这种装饰作用持久保持，必然要同时考虑或增添防护措施，也就是增添表面处理技术，例如阳极氧化膜或者涂漆膜等。功能性是指赋予金属表面某些化学或物理特性，如增加硬度、耐磨损、电绝缘、亲水性等。至于利用阳极氧化膜的多孔型，赋予表面新的功能（如电磁功能、光电功能等），使其具有了更广泛的用途，即另一大类崭新的阳极氧化功能膜领域。在实际应用中，单独解决或满足某一方面要求的情况比较少见，尽管有时候可能侧重某个方面，但往往需要综合考虑。

## 1.2 铝的物理性质

铝的主要物理性质如表 1-1 所示。表 1-1 列出了高纯铝和普通铝的物理性质，可以看出铝的特点和优点及其不足之处。

表 1-1 铝的物理性质

物 理 性 质	高纯金属铝 (99.996%)	普通纯度铝 (99.5%)
相对原子质量	26.9815	—
晶格常数 (面心立方) 20℃/nm	$a = 0.40494$	$a = 0.404$
固体密度 (20℃) /g · cm <sup>-3</sup>	2.698	2.71
液体密度/g · cm <sup>-3</sup>		
700℃	2.357	2.373
900℃	2.304	—
熔点/℃	660.2	约 650
热中子吸收截面/Pa	$(0.232 \pm 0.003) \times 10^5$	—

① 我国不少资料沿用日语直接称之为“化成”处理。

续表 1-1

物理性质		高纯金属铝 (99.996%)	普通纯度铝 (99.5%)
沸点/℃		2060	—
熔融热/ $J \cdot g^{-1}$		396.1	389.4
燃烧热/ $J \cdot g^{-1}$		30936.3	30982.3
凝固收缩率 (体积) /%		6.7	6.6
比热容 (100℃) / $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$		0.9320	0.9617
热传导率 (25℃) (CGS)		0.56	0.53 (软状态)
线膨胀系数/ $^\circ C^{-1}$		20 ~ 100℃时	$2.46 \times 10^{-5}$
		100 ~ 300℃时	$2.55 \times 10^{-5}$
纵向弹性模量/ $N \cdot mm^{-2}$		—	71000
横向弹性模量/ $N \cdot mm^{-2}$		—	26000
音速/ $m \cdot s^{-1}$		—	约 4900
内耗/kHz		—	约 $1 \times 10^{-3}$
电导率 (相对于标准铜) /%		64.94	59 (软状态) 57 (硬状态)
电阻率/ $\mu\Omega \cdot cm$	660℃	24	20
	20℃	2.6548	2.922 (软状态)
	20℃	—	3.025 (硬状态)
电阻温度系数/ $^\circ C^{-1}$		$4.2 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$
体积磁化率 (CGS-EMU)		$6.27 \times 10^{-7}$	$6.26 \times 10^{-7}$
透磁率 (CGS-EMU)		1.0	1.0
反射率 <sup>①</sup> /%	$\lambda = 250nm$	—	87
	$\lambda = 500nm$	—	90
	$\lambda = 2000nm$	—	97
表面张力 (熔点时) / $N \cdot m^{-1}$		0.868	—
黏度 (熔点时) / $Pa \cdot s$		0.012	—
折射率 <sup>①</sup> (白色光)		—	0.078 ~ 0.148
吸收率 <sup>①</sup> (白色光)		—	2.85 ~ 3.92
辐射率 <sup>①</sup> (20℃, 大气中)		—	0.035 ~ 0.06

①性质随表面状态而异。

## 1.3 铝的化学性质和表面钝性

### 1.3.1 铝的热力学稳定性

在热力学上, 金属铝是仅次于镁和铍的十分活泼的金属结构材料。表 1-2 所示为金属的电位序。从金属热力学稳定性分析, 金属铝确实是一个非常活泼的金属。但是铝及铝合金实际上具有比较好的耐腐蚀性能, 在中性大气、天然水、某些化学品和土壤, 以及大部分食品中可以满意地使用许多年。这完全是由于铝表面自然形成的氧化膜的钝性所决定的, 也就是说铝的耐腐蚀性能实际上取决于表面形成的铝的氧化物的状态和本性, 也就是说金属的电位序不能反映铝的实际腐蚀状况。这种表面氧化膜如果人为生成, 例如通过阳极氧化处理得到阳极氧化膜, 其表面钝性比自然氧化膜更强, 因此耐腐蚀性也更加优良。这就是说, 人们不能单凭热力学数据去讨论金属腐蚀的动力学问题。当然, 在使用过程中, 需要考虑表面氧化膜破损的可能性, 尤其在铝与其他金属形成电偶接触时, 不能只考虑氧化膜的钝性, 特别是自然氧化膜的钝态保持是相当有限的。因此, 从金属电位序的角度, 以热力学观点出发考虑实际腐蚀情况, 不能只比较钝态的铝阳极氧化膜与其他金属的电位序差别, 也就是说表 1-2 金属的电位序中铝的位置仍然可能是十分有意义的。

表 1-2 金属的电位序

金属的电极反应	25℃的标准电位 (相对于标准氢电极 <sup>①</sup> ) /V	金属的电极反应	25℃的标准电位 (相对于标准氢电极 <sup>①</sup> ) /V
$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Au}$	1.50	$\text{Ga}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Ga}$	-0.53
$\text{Pd}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pd}$	0.987	$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Hg}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Hg}$	0.854	$\text{Cr}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Ag}$	0.800	$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^{-} \rightarrow 2\text{Hg}$	0.789	$\text{Mn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Cu}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0.521	$\text{Zr}^{4+} + 4e^{-} \rightarrow \text{Zr}$	-1.53
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0.337	$\text{Ti}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$	(参考值) 0.000	$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0.126	$\text{Hf}^{4+} + 4e^{-} \rightarrow \text{Hf}$	-1.70
$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0.136	$\text{U}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{U}$	-1.80
$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0.250	$\text{Be}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Be}$	-1.85
$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Co}$	-0.277	$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Tl}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Tl}$	-0.336	$\text{Na}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{In}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{In}$	-0.342	$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cd}$	-0.403	$\text{K}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0.440	$\text{Li}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Li}$	-3.05

①标准氢电极: SHE, standard hydrogen electrode.



### 1.3.2 铝及铝合金的氧化膜

铝在室温大气中形成的自然氧化膜，其厚度只有5nm（即50Å）以下的级别，通常氧化膜一旦被破坏立即会自行修复。铝氧化膜的一个重要的优点是，其分子体积在化学计量上是金属铝的1.5倍，这就是铝氧化膜处于压应力的状态，具有保护性氧化膜的技术前提。随着环境温度的升高，或者由于环境湿度的增加，自然氧化膜的厚度随之增加。表1-3表示不同条件下的各种氧化膜的厚度，其中包括化学氧化膜及阳极氧化膜。不言而喻，保护性氧化膜的厚度愈厚，则金属铝的耐环境腐蚀性越强。掺入铝合金氧化膜的主要合金化元素是镁，在340℃以上镁从合金本身扩散，镁向外扩散与氧朝里扩散之间相互竞争。当铝合金中的镁含量较高（质量分数达到4%）时，靠近金属的氧化铝与外层的氧化镁可能形成双层膜。

表 1-3 铝在不同条件下生成的氧化膜的厚度

氧化膜的生成条件	氧化膜的厚度
纯铝或铝镁合金的自然氧化膜（300℃以下生成）	1~3nm
纯铝的自然氧化膜（300℃以上生成）	30nm
铝镁合金的自然氧化膜（300℃以上生成）	3000nm（3μm）以下 （视温度和镁含量而定）
普通化学氧化膜	2.5~5μm（2500~5000nm）
普通壁垒型阳极氧化膜	0.25~0.75μm（250~750nm）
普通保护性阳极氧化膜（例如硫酸阳极氧化）	5~30μm（5000~30000nm）
硬质阳极氧化（例如工程目的阳极氧化）	25~150μm（25000~150000nm）

铝在低温下生成的氧化膜的结构虽然有些变化，但基本上可以认为是非晶态化合物，而高温生成的氧化膜可能是晶态的氧化铝，即450℃以上生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而熔融状态生成高温相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在大气中生成的氧化膜一般也是由两层组成，内层氧化膜是靠近金属的非晶态的紧密层（也称阻挡层），其极限厚度只取决于环境的温度，而与环境的成分（如空气，氧气或湿空气）无关；而外层膜的厚度一般比内层膜的厚度要厚一些，是由更具渗透性的羟基氧化物所组成。图1-1表示铝的自然氧化膜的断面示意图，图示形象地说明了自然氧化膜的厚度，包括紧密无孔的内层——阻挡层，以及比内层稍厚的疏松的外层。自然氧化膜的形成可以看成两个相反的作用过程，即形成阻挡层的作用与破坏膜的作用之间的动力学平衡的结果。笼统地说，如果破坏作用不存在，譬如在干燥的空气中，则自然氧化膜可能只由阻挡层组成，并且很快就达到极限厚度。假如破坏作用太强，则氧化膜的水解过程大于形成过程，此时阻挡层非