

机械工业技术革新技术改造选编

# 铝合金硬质 阳极氧化处理工艺

严锦山编

机械工业出版社



机械工业技术革新技术改造选编

---

# 铝合金硬质阳极氧化处理工艺

严锦山 编



机械工业出版社

**内容提要** 硬质阳极氧化是铝及其合金氧化处理的一种新工艺，它具有获得氧化膜层厚、硬度高，耐磨、耐蚀性强，绝缘性好并与基体金属结合得很牢等优点，因此在机械工业等部门获得广泛的应用。

本书总结了编者在生产实践中的体会。内容着重介绍硬质阳极氧化的基本原理，常用设备，工艺条件与要求，合金牌号的选择以及操作中应注意的事项等。

本书可供从事表面处理的工人与技术人员参考。

## 铝合金硬质阳极氧化处理工艺

严锦山 编

\*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本 787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub>·印张 2<sup>3</sup>/<sub>8</sub>·字数 49千字

1974年12月北京第一版·1974年12月北京第一次印刷

印数 00,001—19,000·定价 0.19元

\*

统一书号：15033·4282

## 出 版 说 明

在批林批孔运动的推动下，机械工业技术革新和技术改造的群众运动蓬勃开展，先进经验层出不穷。为及时总结推广这些先进经验，我们组织编写了“机械工业技术革新技术改造选编”。

“机械工业技术革新技术改造选编”将陆续出版，内容包括：铸、锻、焊、热处理、机械加工、改善劳动条件、三废处理等方面，每本讲一个专题，内容少而精，便于机械工业的广大职工阅读参考。

在组织编写过程中，得到有关领导部门和编写单位的大力支持，对此我们表示感谢。欢迎广大读者对这些书多提宝贵意见。

## 前 言

在伟大领袖毛主席“独立自主，自力更生”的伟大方针指引下，我国社会主义工业突飞猛进地向前发展。随着工业的发展，铝及其合金材料的应用也愈来愈广泛，尤其在机械、仪表、航空、造船、汽车、拖拉机等制造部门中应用得更为广泛。

众所周知，铝及其合金是银白色金属材料，具有比重轻、易加工、导热导电性好和强度高等一系列的优点，但却具有显著的腐蚀敏感性和耐磨性差等缺点。为了使铝及其合金制品具有更高的耐蚀性和良好的耐磨性，必须对铝及其合金制品进行表面处理。

近年来，我国有关工厂、研究部门对铝及其合金的表面处理作了许多研究工作，采用了硬质阳极氧化处理新工艺，对提高铝及其合金的耐磨性，降低其腐蚀敏感性提供了一条新的途径。为了交流经验，我们初步总结了生产实践中的一些体会，编写了此书。由于我们学习马克思列宁主义、毛泽东思想不够，加上业务和理论水平又有限，书中一定会有不少缺点和错误，诚恳希望广大读者提出批评指正。

在编写本书过程中，曾得到有关领导的指导与鼓励，以及赵银根、朱柏祥等同志的大力支持，在此一并表示感谢。

编 者

一九七四年九月廿五日

# 目 次

## 前言

一 基本原理 .....	1
二 氧化处理的设备 .....	4
1 制冷与热交换 .....	4
2 硬质阳极氧化处理槽 .....	6
3 阴极和辅助电极 .....	8
4 溶液温度控制、搅拌及通风系统 .....	10
5 电力设备 .....	11
6 夹具 .....	12
三 铝及其合金零件表面氧化前的预处理 .....	17
1 清洗 .....	17
2 化学抛光 .....	21
3 不合格的氧化处理件的修复 .....	23
四 硬质阳极氧化处理工艺条件和要求 .....	25
1 硫酸氧化处理溶液的浓度 .....	25
2 水 .....	26
3 氧化处理溶液的温度 .....	27
4 电流密度 .....	29
5 初末电压与处理时间 .....	31
6 氧化处理溶液的搅拌速度 .....	31
五 封闭处理 .....	34
六 氧化膜的特性与应用 .....	36
1 耐磨性 .....	39
2 耐蚀性 .....	43
3 耐热性和绝缘性 .....	46

4 光洁度与色泽 .....	47
5 氧化膜对零件尺寸的影响 .....	50
七 铝合金牌号的选择 .....	53
八 操作过程与注意事项 .....	57
1 氧化处理工艺操作过程 .....	57
2 氧化处理生产的操作方法 .....	57
3 操作过程中应注意事项 .....	60
九 硬质阳极氧化膜质量检验 .....	68
1 氧化膜的外观 .....	68
2 氧化膜厚度的测定 .....	68
3 氧化膜硬度的测定 .....	69
4 其他项目的检验 .....	69
十 存在的问题 .....	70

## 一 基本原理

众所周知，铝对氧的亲合力比较强，很容易与空气中的氧结合生成一层极薄的氧化膜。这种氧化膜层，比其他金属的氧化膜层更为致密、稳定和牢固，所以能够阻止空气中的水和氧与它发生作用。这层自然生成的氧化膜厚度可达 $0.010 \sim 0.015 \mu$ 。但要得到这样的厚度，为时较长，大约要经过几个月时间才能达到。

但是，在铝及其合金零件表面上自然生成的氧化膜不仅薄而且不均匀，并且存在着疏松性和多孔性，容易被机械擦伤和磨损，不能可靠地防止铝及其合金零件不受腐蚀。要是我们把铝及其合金零件放置在潮湿空气中、淡水里，特别是在海水中，就可以看到，经过切削加工的那种光泽美观的表面，久而久之就变得暗淡而无光泽，并为白色的斑点所覆盖。这种自然生成铝及其合金的氧化膜不能作为防护层。

采用人工方法获得的氧化膜，不仅厚而且大大增强铝及其合金材料的化学稳定性。在工业上制取氧化膜的方法很多（见表1），总的说来可分两大类：化学处理法和电化学处理法。电化学处理法又称为电解法或阳极氧化处理法。

硬质阳极氧化处理，是铝及其合金电化学氧化处理方法中比较新的一种方法。它是在冷却的稀硫酸氧化处理溶液条件下，而获得硬度高、膜层厚的氧化膜，这种工艺过程称为硬质阳极氧化处理法或称厚膜阳极氧化处理法。

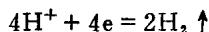
硬质阳极氧化处理的机理与一般阳极氧化处理法相同，就是在电场作用下，加速铝及其合金表面氧化膜的形成。即



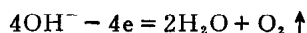
表1 纯铝(99.5%)采用不同氧化处理所得膜层厚度

氧化处理法	氧化膜种类	氧化膜厚度( $\mu$ )
化学处理	化学氧化膜层	2.5~5
电化学处理	普通硫酸或草酸阳极氧化膜层	5~15
	普通铬酸阳极氧化膜层	2.5~5
	硬质阳极氧化处理膜层	25~250

用铅板作阴极,铝及其合金零件作阳极,稀硫酸作氧化处理溶液。当通过直流电时, $H^+$ 便向阴极运动,产生阴极反应:



而 $OH^-$ 便向阳极运动,产生阳极反应:



当 $OH^-$ 在阳极失去多余的电子时,而析出的氧呈原子状态,由于电子状态的氧要比分子状态的氧更为活泼,更易于与铝起反应:

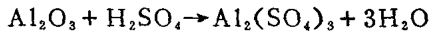


这一反应在铝及其合金表面是均匀的,同时进行的。

氧化膜随着通电时间的增加,在氧化膜的最弱点上(例如晶界、杂质密集点处、晶格缺陷或结构变形处)会发生电击穿现象,并在这些点上形成小孔存在于氧化膜中。氧化处理溶液就钻进这些小孔中,这时离子的运动并未终断,新生成的氧离子便与新的金属部分发生作用,这就是氧离子越过氧化膜而基体金属扩散的理论。最近,有关资料还报导,有人认为这一反应过程是由于外场(热能、化学能或磁能)的作用,金属铝原子失去电子呈离子( $Al^{+++}$ )状态,并越过氧化膜而向外扩散,因而阳极氧化反应发生于氧化膜的外区,最后因增厚的氧化膜使外场作用愈来愈小,阳极氧化反应愈来愈

难于进行。氧化膜的厚度达到一定的限度后就不再改变了。

由于氧化膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的化学性质具有两重性,即在酸性溶液中呈碱性氧化物,在碱性溶液中呈酸性氧化物。因此,随着氧化膜生成、增厚的同时,氧化膜发生溶解,而这化学反应到后来变得愈来愈明显。其反应:



只有当氧化膜的生成速度大于它的溶解速度,氧化膜才有可能增厚,使之有一定的厚度。当溶解速度与生成速度相等时,氧化膜不再增厚了。氧化膜的组织 and 生长过程如图 1 所示。

某科研单位曾用电子显微镜对氧化膜的结构进行了测试,证明氧化膜是由薄的(厚度约为  $0.01 \sim 0.05 \mu$ )无孔层及厚的(厚度为  $1 \sim 250 \mu$ )有孔层组成。无孔层又称为阻挡层,致密而硬度高。在氧化处理过程中,阻挡层本身一方面从外面变成多孔疏松的有孔层,另一方面重新生成,因此在氧化处

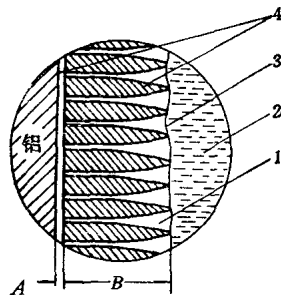


图 1 氧化膜结构示意图

1—孔隙; 2—氧化处理溶液;  
3—外层氧化膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ );  
4—氧化膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A—阻挡层; B—多孔性疏松氧化膜层

理过程中无孔层的厚度保持不变。有孔层实际就是硬质阳极氧化处理时所得到的氧化膜厚度,它是由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (指靠近氧化处理溶液的一边) 组成,硬度比较低。由于氧化膜的化学溶解,使氧化膜中的孔隙呈锥形毛细管状,因孔隙的存在保证了氧化处理溶液的流通,防止了电击穿,使铝基体上氧化膜得以增厚。

## 二 氧化处理的设备

总的说来，硬质阳极氧化处理采用的设备比较简单，投资少，占地面积小，操作方便，易于掌握。设备是由以下几个部分组成（见图2）：

### 1 制冷与热交换

为了在铝及其合金表面获得硬质阳极氧化膜，必须在低温下进行氧化处理，才能把由于在高电压和高电流下产生的热量带走，因此冷却氧化处理溶液起着重要的作用。在这种情况下采用水或压缩空气是不能达到要求的，必须采取人工强制降温 and 搅拌氧化处理溶液的方法，目前不少工厂都广泛地采用冷冻机对氧化处理溶液进行强制降温。有些工厂采用上海冷冻机厂生产的JZS-2F<sub>1</sub>。氟利昂压缩冷凝机组（图3），冷凝量为9000大卡/小时，基本上满足了生产要求。

冷冻机型号的选择，应根据氧化处理铝及其合金零件批量大小，所需冷凝量多少来定（最好以热平衡角度加以计算）。冷冻机型号选择要适当，冷凝量太小，达不到冷却的要求；冷凝量太大，不能充分发挥设备的作用，造成损失。

为了使氧化处理时槽中产生的热量能及时排出，保持低温，通常在氧化处理槽内安装冷却蛇形铅管，与氧化处理溶液进行热交换。其铅管系用电解铅挤压加工成型，铅管长短与管径大小应根据氧化处理槽的大小，尽量做到增加冷凝面积，提高冷却效果，但也要考虑到加工方便，重量要轻。有的工厂采用 $\phi 25 \sim \phi 32$ 毫米、壁厚为4毫米的铅管来做，效果较好。

必须指出，蛇形铅管不能直接用作制冷循环系统中的蒸发器（即从压缩机内出来的高压的液氨或其他冷凝剂直接通到管内蒸发，将管外的热量带走），因为铅管在挤压成型时，内部出现的裂纹、夹杂或冷隔等缺陷不易发现，所以当冷凝剂压力过高时，会引起铅管爆裂，造成事故。因此，在冷冻机与冷却蛇形铅管的中间，应配备一只盐水箱和一台盐水泵，将低温（ $-15^{\circ}\text{C}$ ）盐水经盐水泵抽出，通到冷却蛇形铅管进行热交换后，再回到盐水箱，这样比较安全可靠，其装置见图2所示。

由于铅管比较柔软、强度低、易变形，安装时应加以固定，最好盘装在一个固定的支架上（图4），否则会因固定不牢发生铅管倒下，甚至折叠，而影响生产。支架的长度与宽度应比氧化处理槽小50~60毫米，以便安装和维修。支架的

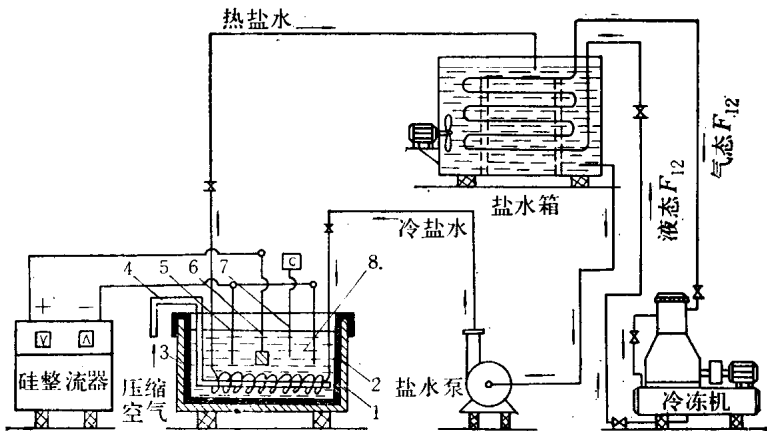


图2 氧化处理设备示意图

- 1—氧化处理木槽；2—铅衬；3—蛇形铅管；4—塑料管；  
5—铅阳极板；6—铅合金制件；7—温度计；8—稀硫酸溶液

高度应尽量做到不影响氧化处理槽有效深度。有的单位把蛇形铅管安放在槽底，这样尽管冷却速度比较快，但当氧化处理溶液搅拌速度较低时，容易产生冻结。实践证明，蛇形铅管靠着氧化处理槽槽壁安装（图5）比较好。

## 2 硬质阳极氧化处理槽

硬质阳极氧化处理用的处理槽，与一般阳极氧化处理用的处理槽差不多，通常都是用木板做槽体，用2~3毫米厚的铅板作衬里（见图6）。由于木材耐蚀性较差，在未衬铅板之前，木槽内外四壁与槽底都应涂上沥青作为防腐剂。也可以采用耐酸钢筋混凝土槽，内砌

铸石砖。这样既可以为国家节约木材，又为国家节约有色金属铅。随着塑料工业的发展，槽体的衬里最好采用4~6毫米聚氯乙稀塑料板来做，塑料的耐蚀性不仅比铅好，而且重量轻，易于加工焊接。但是，它在低温下强度低、发脆，应将它

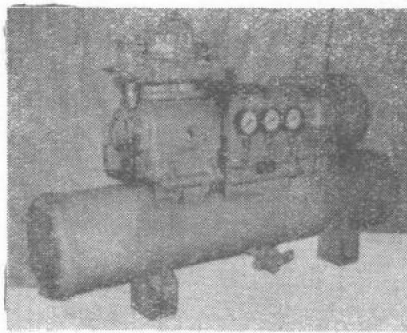


图8 JZS-2F<sub>10</sub> 氟利昂压缩冷凝机组

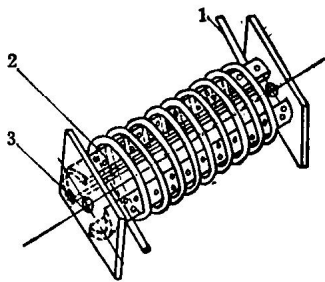


图4 盘置铅管支架

1—冷却蛇形铅管；2—多孔聚氯乙稀塑料支架；3—放置通压缩空气管孔

安进一个木槽中,既起加固作用,又起保温作用。如采用这种槽子,在靠近槽底部顶端处应焊上一根聚氯乙烯塑料管,并装上一只塑料阀门(见图5),便于排出废液和清洗槽子。

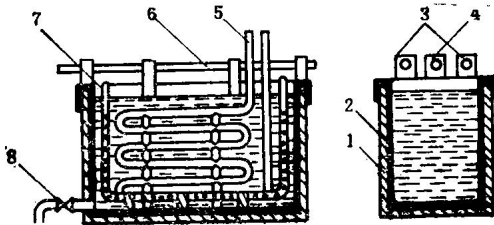


图5 带有冷却器和空气搅拌器氧化处理槽

- 1—槽体；2—聚氯乙烯塑料衬里；3—阴极棒绝缘子；  
4—阳极棒绝缘子；5—冷却蛇形铅管；6—极棒；  
7—空气搅拌器；8—废液排泄塑料阀

硬质阳极氧化处理工艺与一般阳极氧化处理工艺不同。硬质阳极氧化处理是在低温下进行的,因此要求槽子的外壳能起隔热作用,一般在槽子外壳应采用泡沫塑料作保温层。有的工厂在槽子上面加一只塑料盖或其他保温材料,同样也起到保温的作用,效果也很好。

氧化处理槽的尺寸大小,应根据电力设备的能力,每处理一槽铝

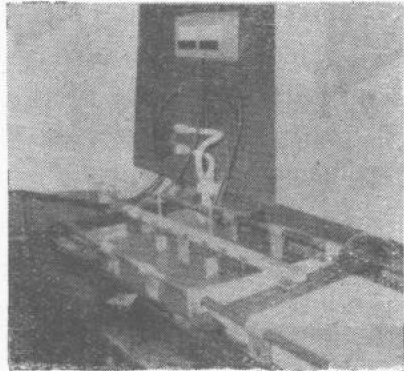


图6 硬质阳极氧化处理槽

合金零件数量的多少,以及经常处理零件的最大尺寸等方面来定,同时还应考虑到安装冷却蛇形铅管搅拌器及阴极板位

置。如果槽衬里采用铅板做的话，要保证阴极板与槽壁有一定的距离，阴极板与冷却蛇形铅管也要有一定距离，否则会因搅拌溶液时产生短路，易使铅衬里与冷却蛇形铅管遭到腐蚀而损坏。同时放置到槽中进行处理的铝合金零件，与阴极、冷却蛇形铅管或槽壁也要保持一定的距离，否则也会引起短路，既浪费电，又影响处理的质量，甚至会损坏电力设备。

此外，氧化处理槽上应装有过滤溶液装置。如果冷却蛇形铅管是安装在槽底，应在其上覆盖一块塑料筛孔板，以防铅及其合金零件掉入冷却蛇形铅管中，或砸坏冷却蛇形铅管。

### 3 阴极和辅助电极

硬质阳极氧化处理通常采用铅板做阴极，不宜用有铅衬里的槽壁作阴极，因为阴极上排出的氢气会机械地把铅板表面生成的硫酸铅保护膜清除掉，造成铅衬有穿孔的危险。

铅阴极的面积与阳极面积应有适当的比例，因为决定氧化处理溶液寿命某些电化学反应，取决于阴阳极面积的比例。较大的氧化处理槽，应采用几个分开的阴极。

由于氧化膜 ( $Al_2O_3$ ) 的电阻高于氧化处理溶液的电阻，氧化处理溶液与大多数电镀溶液相比具有很高的分散能力，因而使电流致力于朝氧化层较少部位，这样给形状复杂的零件获得均匀氧化膜创造了条件。在硬质阳极氧化处理实践中，还可以发现：当氧化处理一块铝板，把它与单独一块阳极板平行悬挂时，它的两面几乎同时都生成氧化膜。这个过程可以这样表示：

假定阴极与铝板面向阴极一面间的溶液电阻为  $\Omega_1$

铝板面向阴极一面生成氧化膜电阻为  $\Omega_2$

阴极与铝板背向阴极一面间的溶液电阻为  $\Omega_3$

当  $\Omega_1 + \Omega_2 = \Omega_3$  时, 氧化膜则立即在铝板背向阴极的面上开始形成。并且还发现, 对于凹形铝合金零件, 如高压注油器缸体 (图 7), 无论是它的内壁底部还是外表面, 经测定实际生成的氧化膜厚度基本是均匀的。但是, 如果将缸体的底部朝上、口朝下放进槽中处理时, 发现底部不容易生成氧化膜。在处理长而孔径小的铝合金管件时, 也发现了这样的问题, 在管的内孔中心部分不生成氧化膜。这是由于在氧化处理过程中产生的气体不能自由排出, 气体将该部位相接触的溶液排出 (有如化学实验制取氧的集气装置), 这就是通常所说的形成“空气袋”的现象。因此, 在这种场合下应有辅助电极, 即用圆铅丝或铅管作内阴极, 其内阴极的直径为管子直径的30~40%。还要保证溶液在管内不停地流动 (如图 8)。对于比较长的管子, 如果只要求内部作硬质阳极氧化

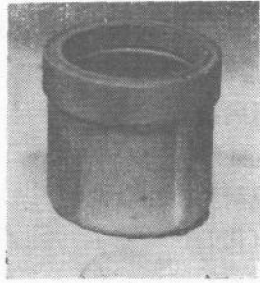


图 7 高压注油器缸体

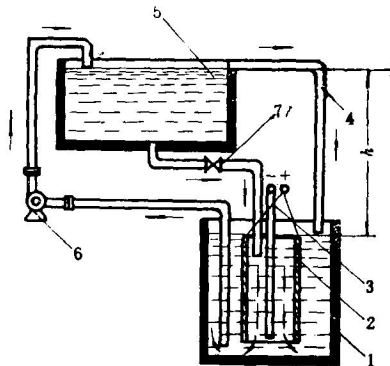


图 8 细长铝合金管氧化处理示意图

- 1—氧化处理槽; 2—细长铝合金管件;  
3—铅阴极; 4—余液溢流管; 5—冷却  
氧化处理溶液储槽; 6—塑料泵;  
7—控制阀;  $h$ —压头高度



处理, 则可采用局部氧化处理法 (见图 9)。也就是用圆铅丝作内阴极, 铝合金管既作阳极又代替槽子, 两端用钢板压紧, 钢板与管端间垫有橡胶圈或其他材料使它绝缘。管内注入氧化处理溶液, 然后通电处理。

#### 4 溶液温度控制、 搅拌及通风系统

氧化处理时, 溶液的温度控制和搅拌对硬质阳极氧化处理工艺来说是个重要的问题。在氧化处理过程中, 零件和氧化处理溶液都应保持在比较低的温度 ( $-5 \sim +5^{\circ}\text{C}$  或  $-10 \sim +10^{\circ}\text{C}$ )。但由于厚氧化膜层具有比较高的电阻, 为了获得厚的氧化膜层, 氧化处理时势必要逐渐增加外电压, 消除因高电阻影响而保持一定电流密度, 使氧化过程能继续进行。当

大电流通过氧化膜层, 因焦耳效应产生较大的热量, 外加氧化膜的生成热使铝合金零件附近的溶液温度急剧上升。这种现象在氧化膜与基体金属交界处更为严重, 甚至烧坏零件, 因此必须控制溶液温度。在氧化处理过程中, 要经常测定溶液的温度。温度计可采用  $-20 \sim +100^{\circ}\text{C}$  的水银温度计或酒

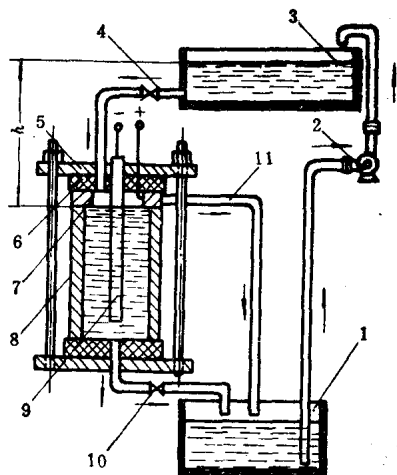


图 9 局部氧化处理法示意图

- 1—集液槽; 2—塑料泵; 3—储液槽;  
4—储液槽控制阀; 5—组合夹具; 6—绝  
缘橡胶垫圈; 7—具有溢孔阳极圈; 8—铝  
合金管; 9—铅阴极; 10—控制阀;  
11—溢流管