

北京图书馆藏

38560 /

中文资料

金属表面处理译文集

广州二轻工业研究所

前 言

《金属表面处理译文集》是针对我系统的工业生产现状，选译国外的一些发明和出国考察带回的技术资料而出版的。目的是推动金属表面技术的发展，希望在短期内有一番改观，尤其希望在铝表面处理、电镀镀种、合金和贵金属镀层方面迅速赶上国外先进水平，成百花齐放之势。谨以本译文集，提供给战斗在科研及生产岗位上的广大科技人员，在实践中参考和应用。

由于缺乏经验，水平有限，错漏和译得不妥之处一定不少，望批评指正。

广州市二轻工业研究所

一九七九年

W18767

T911
2

目 录

| | |
|-----------------------------------|--------|
| 1. 乙二醇酸盐铝上电镀预镀工艺 | (1) |
| 2. 铝表面的电解氧化法 | (5) |
| 3. 铝及铝合金氧化层的电解着色 | (7) |
| 4. 铝的阳极氧化着色 | (12) |
| 5. 铝及其合金的表面处理法 | (17) |
| 6. 铝和铝合金的表面处理 | (19) |
| 7. 铝合金的化学浸黑 | (21) |
| 8. 铝制品的保护彩色涂装 | (25) |
| 9. 锡基合金代铬镀层 | (27) |
| 10. 钯镍合金电镀法 | (33) |
| 11. 锡镍合金电镀 | (35) |
| 12. 锡钴合金电镀 | (40) |
| 13. 高耐蚀性三层镍 | (45) |
| 14. 电镀光泽镍铁合金工艺规程 | (51) |
| 15. 四铬酸盐镀黑铬 | (54) |
| 16. 黑色铬酸钝化 | (61) |
| 17. 代用金色电镀法 | (63) |
| 18. 离子化静电电镀法 | (65) |
| 19. 多层电镀法 | (68) |
| 20. 电镀用液 | (70) |
| 21. 粉末喷涂成功的条件 | (86) |
| 22. 以热固化适用于电气浸渍法的水溶性合成树脂的制法 | (89) |
| 23. 金属聚合物涂料电泳涂装法 | (96) |



A794129

乙二醇酸盐铝上电镀预镀工艺

Leo Missel

本文讨论了以醋酸盐缓冲的乙二醇酸镍预镀工艺来代替氰化物预镀铜工艺的方法。氰化物预镀铜的方法在铝上电镀的浸锌处理中已被广泛利用。

新的方法不仅减免了氰化物的治理问题，而且使操作更为可靠，极大地减少了对操作技术的要求，还能提高产品的质量。

方法与说明

多年来，浸锌法已成为铝上电镀的主要生产方法。其最佳的代用工艺是专利的锡处理工艺，它对一些铝镁合金和铝硅合金有更好的附着力。而浸锌的附着力却是有限的。浸锌后要进行氰化物预镀铜（作薄底层），而锡处理后则要进行氰化物预镀青铜。

在金属手册（Metal Handbook）的“铝和铝合金的清洗与涂饰”一节里介绍了尚属行业秘密性质的物理的预处理方法，它说：“大体上，镀层的机械结合是不可靠的——尤其是在温度变化时更不可靠。因此，不推荐使用表面粗化的预处理方法。”

最近常有论述但还不是常用的方法是阳极处理方法。金属手册在谈到这一方法时说：“阳极处理有时用作镀前的表面预处理。但是，它随后镀层的附着力是有限的，镀复在阳极膜上的镀层对表面的不连续性极其敏感，而且阳极处理过程的时间、温度和电流密度都是关键性的。”

浸 锌 处 理

金属手册在谈及浸锌法时说：“浸锌处理是在铝表面上作镀前预处理的常用方法。这种方法简单，成本低廉，但就其表面的前处理、清洗和使用的预镀工序而论则需要较高的要求。”

铝上电镀的最大困难是这种金属具有自然形成的氧化膜，使得其它金属不能附着上去。在浸锌处理工艺中，铝件是用一种含有氢氧化钠和锌酸钠（ Na_2ZnO_2 ）加上调节剂组成的溶液来处理的。氢氧化钠溶解氧化铝（ Al_2O_3 ）膜，新露出的铝把锌酸钠还原成锌，它足以防止铝表面氧化，使随后的电镀能够进行下去。必须严密控制操作条件以保证获得薄的、连续性的附着的锌膜。（铝表面的浸锌预处理方法要视铝合金的不同而异，但如果能够获得满意的锌复盖层的话，就不影响预镀，故此处不予讨论。）

锌酸盐膜是极其微妙的，它使问题变得复杂化的是：很难从工件的表面把粘稠的碱性锌酸盐溶液冲洗掉。如果不把锌酸盐溶液彻底清除，随后的镀层就会附着得不好；如果对浸锌处理后的工件表面冲洗时间太长或冲洗得过份，又会使锌膜易于破损，不利于锌层的附着。所以，常常发生不稳定的反应和难于控制等现象。

由于锌酸盐膜要露置进预镀液里，而锌酸盐膜又是极其活性的，这就对预镀液的性质有一定的要求。浸锌处理后的镀体要带电入槽直接获得电解复盖层，以尽量减少化学侵蚀。最常用的预镀液是氰化铜预镀液。氰化铜预镀液的 pH 值要异常低，pH 值的范围仅为 10.2~10.5，以便使锌复盖层所受的化学侵蚀减少到最低限度。铜是完全络合了的，因而不易被锌层所化学还原。

为了提高工作效率，对这一工艺要极其严密控制，稍不注意镀铜层就会出现多孔、脆性、有时还会出现斑点等现象。代替这种氰化铜预镀工艺的酸性镍预镀法并未有得到广泛采用，这是由于在它的配方里含有高浓度的镍离子、活性阴离子，槽液的 pH 值对于延展性的镍来说显然是太高了，同时又要提高操作的温度，而提高温度又会加速槽液与铝件上活性的锌层之间的反应。

以醋酸盐缓冲的乙二醇酸镍镀液

这一工艺是为寻求在铝上电镀中代替剧毒的氰化物，尽量减少三废治理的需要和减少冲洗处理等而努力所取得的结果。镀液的配方（见表一）避免了氰化铜预镀液和旧的镍预镀液的缺点。

镍是和乙二醇酸充分络合的。这就降低了镍离子的浓度，从而获得延缓化学还原的结果。由于乙二醇酸盐络合物的存在，这种预镀镍——与（额定的）pH 值为 5.5 的标准镀镍液不同——和非应力镍镀层相似。它用上了糖精及其它降低应力的添加剂，能够控制应力，甚至使应力减少到零。

表一 以醋酸盐缓冲的乙二醇酸镍预镀液的参数

| 成 份 | 额 定 值 |
|---------|----------------------|
| 醋酸镍 | 65克/升 |
| 硼酸 | 45克/升 |
| 70%乙二醇酸 | 60毫升/升 |
| 糖精 | 1.5克/升 |
| 醋酸钠 | 50克/升 |
| pH | 5.5 |
| 湿润剂 | 适量 |
| 电流密度 | 2.5A/dm ² |
| 温度 | 室温 |
| 搅拌 | 阴极移动或空气搅拌 |
| 阳极 | 镍或惰性金属 |
| 电镀时间 | 2分钟 |

金相截面图示出了在时间为10分钟、电流密度 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、在相当于大约 90% 的电流效率下沉积出的 5 微米厚的镍层。

镀液的 pH 值是弱酸性的，易于冲洗，并使其化学反应能力减少到最低限度。在略低于中性的 pH 值的这种镀液中比之在现行广泛应用的 pH 值为 10.2~10.5 的氰化铜预镀液中，锌膜的耐蚀性要稍强一些。

镀液使用的醋酸盐缓冲剂有强缓冲作用，它使得镀液更为宽容，并对 pH 值的变化有更大的抗御能力。它也使这种镀液具有更大的中和痕量锌酸盐的能力，对冲洗技术的要求也放宽了，而冲洗技术在浸锌工艺系统中原是很关键的。缓冲剂的缓冲效能相当于需用 25 克/升的氢氧化钠来把 pH 值从 4.5 提高到 5.5。

预镀液里仅存的阴离子是醋酸盐和乙二醇酸盐的离子。在锌层被预镀沉积物复盖前的一瞬间，锌层的敏感性会使之遭受到预镀液的侵蚀，而上述这些阴离子的存在使锌层的敏感性缩小到最低限度。即使把经浸锌处理的铝件放进预镀液中，延缓 5 秒通入电流，也能始终如一地获得附着力良好的镀层。

而在氰化铜预镀中，迅即的电流是如此关键以致延迟接通电流就会导致镀层起泡。镀液加宽了宽容度，使对操作上的高要求明显地减少了。

以醋酸盐缓冲的乙二醇酸盐镀液简单而又能抑制化学反应，可以在室温下电镀，这就减少了操作上的高要求。和氰化铜预镀液的 pH 值及氰化物含量的不稳定性相比，这种镀镍液不易恶化，因而就大大减少了控制上的困难。由于在镀液及随后的清洗水中不存在有毒的氰化物，也就避免了镀液控制、安全和氰化物治理等问题。

这种镀液可使多层电镀工艺简化，回避了电镀设计上的难题。标准的氰化铜预镀后，由于要避免铜镀层中的微孔受到腐蚀，因此，对下一种镀液的选择会受到限制。经验证明，不在预镀的氰化铜镀层和表面镀层之间加进一层非多孔性中间镀层（如硫酸铜镀层），就不能用普通的镀液如锡酸钾等来镀表面层。人们发现，预镀的氰化铜镀层即使镀上 30 分钟也还是多孔性的。用乙二醇酸盐镀镍液镀出的镀层具有作为预镀层的吸引人的特性，如果电镀工作者认为需要，照例都能够获得优质的厚镀层。

预镀镍时，从镀件浸入到接通电流可以有五秒钟的延迟，使镀件得到处理。图 1 示出了经过延迟接通电流的预镀镍再镀了焦磷酸铜的典型工件之横截面。在经过温度急增的试验后，没有附着力差的迹象。这试片和带电进入预镀镍槽所镀出的工件没有什么区别，但当缓冲的乙二醇酸盐预镀液中含有硫酸盐或氯化物的活性阴离子时，试片便不能经受热冲击。

试 验 比 较

用标准的氰化铜预镀层加上 50 微米的焦磷酸铜镀层的工件来和预镀这种缓冲的乙二醇酸盐预镀镍层再镀同样的镀层的工件作直接比较，通过包括磨损、热循环、附着力（弯曲试验）等试验以及腐蚀试验，均没有发现有任何区别。

代用的预镀工艺（以醋酸盐缓冲的乙二醇酸镍预镀工艺）的优点

大多数的铝和铝合金上的电镀已经采用这种改良了的浸锌法——即加上这种缓冲了的乙二醇酸镍预镀工艺在内的浸锌法——工业化地生产。但那些以使用锡酸盐处理为好的合金则不包括在内。我们确信已经证实了（这种预镀镍工艺）有下面几个优点：

1. 排除了氰化物及其治理问题。
2. 减少了在关键性的后冲洗操作中因锌膜的敏感性而导致的膜破损。由于预镀液中和了带进的痕量锌酸盐，所以对冲洗操作上的高要求降低了。
3. 在浸锌的后处理步骤中，锌层受化学侵蚀的敏感性大大减少了。
4. 和较不稳定的、往往难于控制的氰化铜镀液比较起来，高度缓冲的预镀镍液是十分稳定的。
5. 操作在室温下进行。
6. 排除了要带电进入预镀液槽的高要求。
7. 缓冲的乙二醇酸镍预镀工艺的镀层始终具有对浸锌膜的优良的附着力。
8. 在预镀镍上电镀没有特别的难题。
9. 预镀层的应力可用糖精或相当的添加剂来控制。
10. 预镀层可以镀得很厚，其外观是无光泽的。
11. 比之氰化铜镀层，这种预镀层的微孔要少得多。
12. 包括有这种预镀层在内的镀层体系具有优良的耐磨损性能。

由于与我们的要求无关，所以对包括有缓冲了的乙二醇酸镍预镀层体系的耐蚀性能方面，我们没有作深入的研究。但是，预镀层的孔隙率低，应力小，厚度范围宽以及镀层的均匀性等对于进行耐蚀性研究会有很大的参考价值。

用本体系镀出的厚预镀层可以适用于不受尺寸限制的镀件。其它金属如镁和铍也可以用锌酸盐预处理，因而镁和铍以及适当活化了的锌合金也可以用这一体系来镀复。

〔原文附图片9幅（略）〕

陈继良 译

原载《Plating and Surface Finishing》1977.7

参 考 资 料

1. Metals Handbook, American Society for Metals, 1963, Vol.2; "Heat Treating, Cleaning and Finishing"
2. Metals Finishing Guidebook, Metals and Plastics Publications, Inc.; P.160

铝表面的电解氧化法

图面的简单说明

图是用本发明法在铝器材表面假定所生成的耐蚀膜构造的皮膜形成部分的扩大断面图。

发明的详细说明

如周知的，为了在铝器材表面形成耐蚀性的电解氧化膜，通常用得最多的是草酸法和硫酸法，其中用草酸法的氧化膜大致呈半透明的淡黄色，主要多用于锅和煮水壶等厨房用品；用硫酸法的氧化膜呈银白色乃至乳白色的光泽面，除上述家庭用品外，多用于门窗框等的建筑用器材上，但最近使用铬酸做电解液，在铝器材表面生成灰色或暗灰色的氧化膜，对这施以染色加工，开发了具有特异色调的，形成不透明耐蚀膜的铬酸法，其耐蚀膜呈现出巧似在铝器材表面施行了珐琅涂装那样极其柔和的色调和优美的外观，在表面看不到铝金属的纹理，所以变成没有铝特有的辉光和冷的金属质感，这将对使用者造成特别好感。因此，最近在铝器材上设计此种氧化膜的倾向变得非常多，然而只用上述铬酸法的耐蚀膜与用旧的草酸法及硫酸法的生成膜相比较，耐磨性非常差，所以，把这用在例如锅和煮水壶那种随便而频繁取用的器具场合，若一点也不讲究皮膜强化，在耐久寿命这点上，难免会有比用旧的氧化工艺的制品显著恶劣的致命缺陷。

本发明就此点重复种种研究的结果，在进行铝器材的电解氧化处理时，使用在无水铬酸的水溶液中添加一定比例的某种金属复盐作电解液，用这一般称做〈促进铬酸法〉的定电压电解法处理，在阳极侧的铝器材面上生成氧化膜，同时在皮膜组织表面水解，使金属盐的氧化物（氧化钛）沉积，形成耐磨性非常强的特殊的耐蚀膜，这样，上述的诸缺点全部一举解决。

下面就具体的实例说明本发明：进行耐蚀膜加工前，可用适当的方法抛磨铝器材，把它放在70℃的10%的硫酸水溶液中浸渍3分钟，进行完全脱脂，进一步在常温水中充分洗后，

溶解：

无水铬酸 CrO_3 40~70克

草酸钛钾 $\text{K}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 1~20克

于1升水中作电解液，把器材浸于电解槽内，处理电压（直流）30V~60V，温度30℃~

60℃极比1:3的条件下,进行阳极电解处理,经过约20分钟,电解处理后的器材与过去一样用冷水洗净,进一步用温热水洗涤并干燥。

在进行这样的阳极电解处理的铝器材表面上,不同于用草酸法及硫酸法生成的膜,正好好像施行了珐琅涂装那样生成不透明的氧化膜,该种膜呈现出铬酸法特有的极其柔和的色调及优美的外观,更惊人的事是,比用过去所知的铬酸法的生成膜显著不同,皮膜的硬度非常高,试验的结果有相当从前二倍以上的耐磨性,对碱液的耐蚀力也强50%,其外观也和铝的氧化膜形成无论如何不一样的格调高的珐琅状的美丽光泽面。

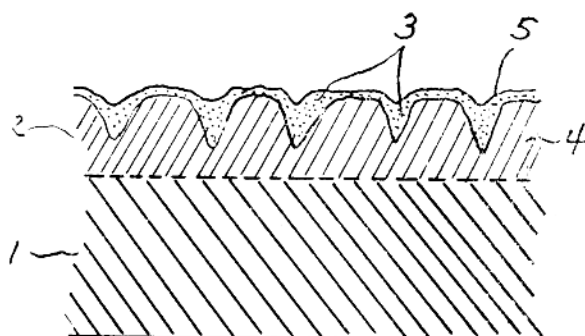
在电解液中添加微量的草酸钛钾1—20克/升这种情况下,根据下述理由,在铝的电解处理工艺中,器材的表层部生成具有很多细孔的氧化膜层时,在其表面形成具有氧化钛沉积双层结构的耐蚀膜。草酸钛钾在1克以下时,氧化膜的表面不产生草酸钛钾的沉积层;添加20克以上时,多余的草酸钛钾在电解液中游离,完全没有必要。另外,电解液的铬酸浓度为40~70克/升时,为了在工业上缩短电解时间,因此采用促进铬酸法。在皮膜同药品的溶解和电解氧化程度的关系上,铬酸在70克/升以上时,增加钛钾的分解和皮膜的溶解,得不到所需要的皮膜性质;在40克/升以下时,得不到2~4微米厚的膜,所以无论如何得不到对家庭用具来说必需有6微米的膜厚。另外,电解液的温度为30℃~60℃,极比1:3,电解电压30V~60V,实验结果,液温一般在30℃以下时,电流效果非常不好,30℃以上时才有所定电压的电流效果,液温超过60℃时,皮膜的溶解增加,得不到所需的膜厚;极比为1:3以下时,电流密度是0.2A/dm²,所以电解效率不高,相反,要得到0.2A/dm²以上的电流密度,电压必须是30V~60V。这些条件各自相互关连,个个不是孤立的,假如对一个条件改变其它条件,就有伴随某种程度变化的特点。但本发明,使这些条件种种变化,在重复实验的基础上,选定了最适当的条件。

用上述本发明生成的耐蚀膜,实用上兼有极其显著的诸种效果。导致这些效果的主要因素,在今天的化学上还不能详细解释其生成的机理,但在铝的阳极电解处理中,于电解液中添加草酸钛钾的微妙作用,认为在器材表层部的金属组织有下面那样的变化。

在皮膜组织内部构造的假定断面图中,随着阳极电解处理的进行,在铝器材表层1生成氧化铝层2,其表面产生无数的细孔3,这就有高的光折射率,使皮膜不透明化,形成有着柔和色调的氧化膜层4的事是大概知道的,也作为用铬酸的表面电解的常识。但对本发明,因为在电解液中除做主剂的无水铬酸外,溶解有作为添加剂的适量草酸钛钾,通过电解处理在氧化膜的成长过程中(主要认为在后期)它水解,其一部分变成氧化钛沉积层5并附着在氧化膜层4的表面上,在细孔3内沉积特别多,如图所示充满孔中,所以生成无孔质的皮膜构造,不用说呈现出珐琅状光滑的美丽光泽。而且在皮膜表面形成极其硬质的氧化钛层,其耐磨性显著提高,比过去的氧化膜发挥优2倍以上的耐磨强度。另外,假若把本发明用于铝的表面电解氧化处理,如前述由于特异的皮膜构造不仅能形成特别强的耐磨性而且光滑的光泽面,当氧化膜生成之际皮膜的成长速度还显著促进,电解处理时间能大幅度缩短,实验结果证明了,这与单纯使用铬酸水溶液的去方法比较,所需的电解时间缩短约30%,这基于什么样的主要因素,虽还难确认,然

而在铬酸水溶液中混有的不同质添加物（草酸钛钾）随其水解的析出物（氧化钛）对铝的离子化倾向产生微妙的影响，推测将顺利地促进氧化膜的成长速度。

如上述的本发明，在进行铝器材的电解氧化处理时，由于使用在无水铬酸中添加了草酸钛钾的特殊电解液，生成与至今所有的皮膜构造不同的氧化膜，该种膜具有非常优良的耐磨性和耐蚀性，而且兼有格调很高、柔和色调的美观，因此，假如把这应用于锅和煮水壶等厨房器具及水罐和盆等其它各种铝制品上，就期望皮膜的染色光泽良好并呈现鲜艳的色彩，正巧有最适宜的实用效果。



铝表面电解氧化耐蚀膜扩大断面图

发明的范围

以无水铬酸40~70克、草酸钛钾1~20克的比例溶解于1升水中，用作电解液，浸渍铝器材于电解液中，在液温30℃~60℃，极比1:3，电压30V~60V的条件下阳极电解处理为特征的铝表面电解氧化法。

杨文千译自日本专利（昭51—

铝及铝合金氧化层的电解着色

我们知道，由阳极氧化获得的铝氧化层再行电解着色有多种方法。一般铝件是作为一电极来联接的，然后将其无色氧化层在酸溶液中用交流电处理。该溶液含一种或多种金属盐和必要的添加剂，那些成为着色成分的金属也可作为反电极的材料。

例如，铁、钴、镍、锰、铬、铋、砷、锑、锡、银、铜、金、镉、钨、钛、钙、镁、钒、铅和锌等元素均可选作着色电解液的成分。诸如硫酸根（ SO_4^{2-} ）、硝酸根（ NO_3^- ）、氯根（ Cl^- ）等元素基团以及有碲、硼、锆、磷的含氧酸和有机酸也都如此。而醋酸盐、酒石酸盐、草酸盐、柠檬酸盐等含酸性阴离子盐选作电解液中产生阴离子的成分。相应地，铵基、胺基和亚胺基也作为电解液中产生阳离子的成分。

上述各种金属、金属氢氧化物和金属盐均为有效的着色物，它们能在一定的条件下

渗到氧化层中去。

由于已知的各种方法，种种典型颜色的产生取决于电解液的成分，特别取决于所选的着色金属盐。而颜色的深浅受到电气条件（电压及电流密度）与工件用这些电气参数处理的时间长短的影响。

这样，一种预定的着色液仅有一定的色调变化，一般着色法的缺点便在此。具体说来，每着一种颜色就单独需要一种着色液，或改变色液成分，或调换电解质。尤其不足之处是大多数电解液的分散能力不好，若不加辅助方法，就只能得到不规则的颜色，并在连续着色时尤为突出。这一缺陷对工件的影响，主要是出现低凹处着色过淡而多数边缘着色过深现象。消除上述缺陷通常用相反的措施，如用一些金属或塑料遮蔽和复盖的方法，辅助电极和适当安排电极的方法，或改变电流条件（如着色开始时采取电冲击）的方法，这均为人们熟知的电镀技术。

在研究中我们惊奇地发现，在大量可用于着色的金属盐及其阴离子当中，依照本发明的方法可确定并应用至少两种金属离子作着色电解液的成分，得到一种应用范围较广的着色液，它至少可在同一铝合金的阳极氧化层产生两种色阶。

从这种意义上来说，并非上述金属盐中任何一种就能在预先阳极氧化的铝氧化层上产生两种以上色阶的。

本发明论及的，便是在铝及铝合金氧化层上用反电极通以交流电，在含酸的着色金属盐电解液中获得多种色彩的方法。该电解液至少含有两种金属盐，每种盐有自己的色调变化。这些变化是在上述的电解处理时，于同一电解液中用不同的电压电解产生的。

在阳极氧化层上产生的颜色可通过调整电流和电压以及电解的时间来选择，因而，改变这些条件便会致另一种色彩的产生。但并不是每两种着色金属盐在电解液中的配合都能在铝氧化层上产生两种不同色阶的。例如，一般含镍盐、钴盐和锡盐的着色液仅能产生一种颜色。如果按本发明的方法挑选两种着色金属盐，选择适当的阴离子参数和pH值（用一般方法容易观察到），便可成功地使着色电解液中的两种金属盐在铝阳极氧化层上产生各自的色彩效果，后一条件颇易办到，只要在相同或相近的pH值范围内，使两金属盐各自电解着色便可。

在某些情况下，也可通过下列方法决定和使用合适的参数（阴离子参数和pH值），即：选择合适的产生阴离子的手段，加入着色络合物或加其他缓冲剂等，以调整着色液的组分，使之宜于形成两种不同的着色料。

在本发明的试验过程中，按各种颜色确定用以下金属盐：

| 颜 色 | 淡 褐 | 淡 红 | 淡 黄 | 淡 蓝 |
|-------|-------------------|------------|-----|-----|
| 金 属 盐 | 锡 盐 镍 盐 铜 盐 | 铜 盐 金 盐 | 银 盐 | 钼 盐 |

因此，选用两种金属盐（例如采用锡盐与铜盐、银盐与铜盐或钼盐与银盐），选用

适当的阴离子和调整 pH 值的缓冲剂、添加剂（例如上面提到的铵基盐），可获得产生两种不同色阶的电解液。

一种金属离子及其化合价的多少决定了一种色阶，同样，另一种金属离子产生另一种色阶，因而可按预定要求通过实验选择金属离子的种类和浓度。须知，金属离子的浓度过低和活性不足是不可能同一着色液中产生两种色阶的。

着色选用的几种电压的时间程序、持续时间和最后电压值均影响两种不同色阶的产生，这些因素都可经试验来确定。电解时间的长短对颜色深浅的影响尽管不很显著，但不可忽视。在制取一种颜色时也是如此。

同样，辅助的添加剂（如酸）的浓度对两种颜色的色泽均有影响。按上述情况，常常可以在电解液中加入一般的辅助添加剂，以稳定金属离子的化合价或电解液的 pH 值。

石墨、铝、或金属碳化物等材料可选作反电极材料，使之成为电解质的一部分。电解液的 pH 值可通过实验或理论计算来选择，使金属盐能进行各种特殊的结合，按需要显现两种颜色。

通常，由一般方法得到的铝阳极氧化层都可按本文介绍的方法着色。我们发现，尤以硫酸、铬酸、氨基磺酸为主要成分的槽液中获得的阳极氧化层具有优良的着色效果。

我们认为应优先选取以下金属离子和产生阴离子的酸或酸根组成着色电解液：铜、银、镉、锰、锡、镍、钴、铝之中的两种离子，以及柠檬酸、酒石酸、马来酸、琥珀酸、富马酸、己二酸、醋酸、乳酸、丙二酸、苯二酸、硫酸、硒酸、次磷酸、氟硼酸、甲酸、氨基磺酸、磺基水杨酸、磺胺酸和苯酚磺酸之中的两种酸或其盐。

例一

这是用含铜离子和银离子电解液获得两种色阶的实例。

工件：一块含镁约 1.5% 的铝镁合金，该合金预先用硫酸进行阳极氧化。

电解液成分：5 克/升的含水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

0.5 克/升的硝酸根

10 克/升的浓硫酸

电解液 pH 值 1.2

按下列电压和时间可获得黄色（银离子的作用）和褐色（铜离子的作用）。

| | 颜 色 | 交流电压(伏) | 着色时间(分钟) |
|-----------|-----|---------|----------|
| 色阶 1 (黄色) | 淡黄 | 8 | 1 |
| | 中黄 | 8 | 5 |
| | 深黄 | 8 | 10 |
| 色阶 2 (褐色) | 淡褐 | 14 | 1 |
| | 中褐 | 14 | 2.5 |
| | 深褐 | 14 | 10 |

在这种铜、银电解液中，硫酸可完全或部分地由诸如酒石酸、草酸、琥珀酸、苯二酸、氨基水杨酸、柠檬酸来代替。

进一步的措施是采用能产生阴离子的酸或酸根作着色电解液，使之至少含有上段所列的酸或其盐的两种。另外，特别有效的电解液选用下列金属离子和酸组成：铜和锡的离子；柠檬酸、酒石酸、马来酸、琥珀酸、富马酸、己二酸、醋酸、乳酸、丙二酸（第一组酸）中至少一种；以及硫酸、硒酸、次磷酸、氟硼酸、甲酸、氨基磺酸、磺基水杨酸、磺胺酸和苯酚磺酸（第二组酸）中至少一种。

例如，着色电解液可含有：

0.5—100克/升的硫酸亚锡

0.5—70克/升的含水硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）

0.5—100克/升的柠檬酸

0.5—100克/升的浓硫酸

含下列成分的着色液宜用于建筑上的铝材：

| 成 分 | 优 选 浓 度 |
|---------------|----------|
| 5—20克/升的硫酸亚锡 | 13—17克/升 |
| 5—10克/升的含水硫酸铜 | 5—10克/升 |
| 5—20克/升的柠檬酸 | 8—12克/升 |
| 5—20克/升的浓硫酸 | 8—12克/升 |

实验证明，并非所有有机酸都能代替柠檬酸使用，也并非第一组酸中任何一种都能成功地代替柠檬酸的。例如，马来酸和甲酸在其他条件相同情况下代替柠檬酸就只能产生一种颜色。所以，甲酸不能代替第一组酸使用。上文提到的第二组酸，如硫酸、硒酸、次磷酸等，如用于含锡的电解液时，也不能用其他有机酸代替。氢氟酸、硝酸和铬酸在其他条件相同时则不能着色或仅产生一种色阶。

例二

为得到宜于着色的氧化层，先进行阳极氧化处理。

铝件：300×600×1毫米含镁1.5%的铝镁合金

硫酸浓度：165克/升

温度：18±1℃

电压：16—18伏直流电

电流密度：1.5安/分米²

反电极：铅（着色前在水中漂洗过）

着色色阶：

1. 青铜色，微灰渐转为深褐至黑色。

2. 淡红色，微灰渐转为紫红至黑色。

该着色电解液含有：

15克/升的硫酸亚锡

7.5克/升的含水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

10克/升的柠檬酸

10克/升的浓硫酸

电解液 pH 值：约1.3

温度：20℃

反电极：φ 5 毫米石墨棒

下表显示出，该着色电解液在低电压时得到淡红色，在较高电压时得到的灰色。

| 颜 色 | 交流电压(伏) | 着色时间(分钟) | 电流密度(安/分米 ²) | | |
|------|---------|------------|--------------------------|-----|------|
| | | | 开始 | 最后 | |
| 色阶 1 | 青铜带灰 | 14 | 1 | 1.5 | 0.25 |
| | 深褐 | 16 | 1.5 | 1.5 | 0.3 |
| | 黑 | 6(依次递增) | 1 | 1.5 | 0.3 |
| | | 8 | 0.5 | 1.5 | 0.3 |
| | | 10 | 0.5 | 1.5 | 0.3 |
| | | 12 | 0.5 | 1.5 | 0.3 |
| 14 | | 8(共10.5分钟) | 1.5 | 0.3 | |
| 色阶 2 | 淡红带灰 | 8 | 5 | 1.5 | 0.3 |
| | 紫红带褐 | 10 | 8 | 1.5 | 0.3 |
| | 黑 | 12 | 15 | 1.5 | 0.3 |

例三

此例使用的着色电解液显示出良好的分散能力和渗透能力。

将一个U型的铝镁合金件(内尺寸深80毫米、宽20毫米)按例二作特殊阳极氧化处理，然后在例二那样的着色电解液中用14伏交流电电解5分钟。结果，工件甚至连最深部分都着上均匀的深褐色，显示了该电解液良好的分散能力。

按本发明的方法所作的试验证明，用一种至少含两种着色金属盐的着色电解液不仅能在铝阳极氧化层上着一种色阶，而且可以着两种以上的色阶，这种仅用一套着色设备产生两种以上色阶的方法，较之现在需要几套设备、几种不同的着色液，或在一套设备中更换着色液来产生两种色阶的方法，在工业应用方面有着更为重大的意义。该法所用的着色电解液优越之处是具有良好的分散能力，因而着色均匀，易于再生产，并且不受工件形状和反电极位置的影响。

权项(略)

古成业译自美国专利3787295

铝的阳极氧化着色

内 容 提 要

本文介绍的是铝的阳极氧化着色工艺。这一工艺是把阳极氧化的铝件立即浸进着色液里。着色液由沸腾的染料溶液和卤化烃溶剂组成。或由沸腾的染料乳浊液和卤化烃溶剂组成。例如，可把染料水溶液加进卤化烃溶剂里，形成一种乳浊液，作为本工艺使用的着色液。

本发明阐述的是铝阳极氧化着色的一种工艺方法。

人们十分清楚，对例如用作建筑材料的铝材处理，是先在铝的表面形成一层铝氧化膜，然后再把铝材着色，从而改善其外观。常规的形成铝氧化膜的方法是把铝件当作直流电解池的阳极，电解池里的电解质是稀硫酸或铬酸，而阴极则分别是铅或钢板。另一种形成铝氧化膜的电解方法是用铝作阳极，电解池里的电解质是草酸，而阴极则是碳、铁、铅或不锈钢等。这种电解池可以在直流电或交流电下操作。

由上述电解方法所获得的结果就是人们熟知的铝阳极氧化处理，适用于本文所述的着色工艺。

通常对阳极氧化后的铝件着色是：铝件在阳极氧化后无需先干燥，便直接浸入温度100℃以下的染料水溶液中，温度一般是50℃—65℃。完成着色的最后程序是把阳极氧化后的铝件放进一种或多种金属盐比如醋酸镍或醋酸钴，或者是羊毛脂等的加热溶液里，使铝件与蒸汽或沸水接触。这些处理方法能使阳极氧化铝件的表面获得封闭。

但是，具有很好的颜色及光泽坚牢度的染料在水里是不能充分溶解的。因此，这类染料就不能用于上述的着色工艺里。为此，最近有人提出使用可溶于丙酮的染料，在丙酮基着色液里着色，以此来代替在水溶液中着色的方法。这样，就可以使用那些不溶于水的染料，而这类染料都具有高度的抗老化能力。这种丙酮基工艺的着色液在室温下操作，并且应用较优的后处理方法来封闭阳极氧化铝件的表面。

现在，我们又发现：刚经过阳极氧化处理的铝件可以在含有卤代烃的溶剂、尤其是在含有氯代烃溶剂的着色液里有效地着上色。因此，本发明提出一种阳极氧化铝着色工艺，这种工艺是把刚经过阳极氧化处理的铝件浸进着色液着色，这种着色液由沸腾的染料溶液和卤化烃溶剂组成，或由染料分散体和卤化烃溶剂组成。

不溶于卤化烃溶剂的染料可以在卤化烃溶剂里分散，尤其是染料的水溶液，更可在这种溶剂里分散（或乳化）。因而，可以同时使用不溶于卤化烃溶剂的染料和可溶于卤

化烃溶剂的染料。能够用于一般的水溶液着色工艺的任何一种染料都可以用于此工艺。（虽然，根据具体使用的染料不同，其浓度亦随之而异）。任何可用于丙酮基着色工艺的染料，亦可用于本工艺。这些染料最低限度可在卤化烃溶剂中部分地溶解。

铝件一经阳极化处理后就要用水来清洗，在使用本发明方法着色之前或着色的同时，最好予以干燥。干燥方法可以和丙酮基工艺中所采用的方法相同，用干燥的暖气来进行干燥。但我们探索出一种特别适用于本着色工艺的干燥法，即使用以卤化烃为基础的干燥剂来干燥。这类干燥剂有例如阳离子表面活性剂和三氯乙烯的溶液等。

从而，本发明的这一着色工艺过程就包括有一个这样的步骤，即：把刚经过阳极化处理的铝件浸入一种激励剂里，这种激励剂含有卤化烃溶剂。这一着色工艺是很便利的，因为作为干燥剂用的卤化烃溶剂的成份，与着色用的卤化烃溶剂的成分是相同的。

本发明的干燥处理固然可以作为阳极氧化和着色处理两过程之间的一个独立的中间步骤，但是，我们探索出了一种特别有利的技术，这就是把经过阳极化处理的铝件清洗之后，浸进一种以卤化烃溶剂为基础的溶剂里，这种溶剂已加进了染料。

因而，本发明就具有这样的优点：它所提出的着色工艺是把刚刚经过阳极氧化并冲洗过的铝件，浸入含有卤化烃溶剂、表面活性剂和染料的溶液里。

染料的数量随着着色处理和干燥处理是否分开进行或一同进行而定。倘若着色处理作为干燥处理后的独立处理步骤进行时，染料量通常为卤化烃剂的0.01%至5%，一般约为0.1%左右（按重量计算）。倘着色处理与干燥处理同时进行，染料量也是卤化烃重量的0.01%至5%，但最好大于0.1%，更具体说是在0.2%左右。同时，如使用染料和卤化烃溶剂的乳浊液时，染料有导致乳浊液的相位分离的趋向。为此，我们认为染料浓度宜低一些，比如，在这样的乳浊液里，染料重量应为0.2%左右。如着色液同时用来干燥铝件时，着色液中的表面活性剂一般应当低些，按重量计算约应为0.3%左右。不过，如有必要，亦可增大用量，按重量计算，表面活性剂的用量最高为3%。我们曾发现，在阳极氧化铝件的有效部位处，表面活性剂有和染料竞争的现象，因此，我们认为，根据染料的乳化以及阳极氧化铝件的有效干燥（如果需要干燥的话）的需要，还是使用最少量的表面活性剂为宜。

卤化烃溶剂在使用时（至低限度在用作着色液时）必须是沸腾的。虽然本发明并不限定使用哪一种卤化烃溶剂，比如亦可以用1,1,1-三氯乙烷，1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷和甲氧二氯，但是，最好能使用三氯乙烯或四氯乙烯。通常可在溶剂中加入稳定剂以防止降解。

阳极氧化铝件浸渍着色液的时间并不是关键性的。但一般最少要10分钟。对具体的铝件而言，色调深度一般是随浸渍着色液时间的延长而加深。其它一些影响色调深度的因素还有：着色液里染料的浓度、铝氧化层的厚度、以及表面活性剂的数量等。

阳极氧化铝件经用本发明方法着色之后，通常要在沸腾的卤化烃溶剂中冲洗（冲洗溶剂与着色所用的溶剂相同）。已着色的铝材只要在沸腾的溶剂里浸渍10分钟就足以封闭表面。我们发现，着色后的铝材无需再浸沸水或蒸气。当然，如果需要，亦可浸沸沸水或蒸汽处理。

本发明的着色方法比用水溶液的着色方法好。因为它可以对阳极氧化铝件同时使用不溶于水的染料和溶于水的染料，从而改善着色件的抗老化性能，无需作随后的封闭处理。（如用沸水或蒸汽作后处理等）。本发明的这种着色方法也优于前人已提出的丙酮基着色方法。因为它使用的是低毒性、不易燃的溶剂，而且还可省去一个另外进行的干燥步骤，这是令人满意的。再者，使用丙酮基的着色方法通常要进行热水或蒸汽的封闭处理，而本发明方法却无需作这一封闭处理。

用本发明方法着色的阳极氧化铝件具有均匀的色调。着上的颜色拭擦不褪，用热水或冷水，丙酮或沸腾的三氯乙烯也洗不掉。任何通常使用阳极氧化铝件的地方都可使用这种着色方法着色的铝材。

下面是说明本发明的例子。但本发明决不仅限于下述实例的范围之内。

例 一

在以15%（体积比）的硫酸为电解质，使用铅作阴极的电解池里放入一块面积大约为2"×4"的基本上纯净的铝片作阳极。电解池保持20℃的温度。在电极电压为15V下阳极处理40分钟。

把阳极氧化后的湿铝片浸进溴代十六烷吡啶沸腾溶液中，干燥后再用冷清水清洗，再干燥后，在含有Waxoline Red O（红）染料（色素索引26105）和稳定的三氯乙烯（市售商品级）沸腾溶液中浸渍10分钟。最后把已着色的阳极氧化铝片放进清洁的、沸腾的三氯乙烯里清洗10分钟，以便把过量的，不能吸收的染料清洗掉。

着色后的阳极氧化铝片呈平滑、均匀的橙色，没有锈和色斑，着上的橙色不会褪色。着色后的铝片用冷、热水，丙酮和三氯乙烯等不同溶剂来擦拭，其色调不会改变。

例 二

按例一所述方法将一基本上纯净的铝片阳极化处理，随后放到冷清水里清洗。把上述处理后的湿铝片放在含有0.075%（重量比）的十六烷基溴化吡啶、0.2%（重量比）的Waxoline Red O（红）染料和稳定的三氯乙烯（市售商品级）的沸腾溶液里浸渍10分钟。让三氯乙烯与铝片表面的水在不断沸腾下混合，以便除去铝片上的水。其蒸汽先经冷凝，然后用重力沉降分离器将冷凝物分离，回收三氯乙烯。把着色后的阳极氧化铝片放进清洁的沸腾着的三氯乙烯里浸洗10分钟，以便把十六烷基溴化吡啶残痕和过剩的未吸收的染料去掉。本例着色的结果与例一里所述的结果相同。

例 三

与例二的程序相同，但使用0.1%（重量比）的二（甲基戊基）硫代丁二酸钠来代替0.075%（重量比）的十六烷基溴化吡啶，并且把Waxoline Red O染料降低到0.1%（重量比）。

其结果与例一所述结果相同。