

铝合金 表面处理

高云震 任继嘉 宁福元 编译

冶金工业出版社

铝合金表面处理

高云震 任继嘉 宁福元 编译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了铝及铝合金表面处理(阳极氧化、化学氧化、电镀及涂层)的基本理论与技术。书中还阐述了表面处理缺陷的产生原因及其消除方法;废水、废液的处理回收工艺;氧化膜性能检测以及标准等内容。本书可供从事铝表面处理的工程技术人员、生产人员和管理人员使用,亦可供科研人员、设计人员、技术情报工作者及有关高等院校与中等专业学校师生参考。

铝 合 金 表 面 处 理

高云震 任继嘉 宁福元 编译

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷33号)

新华书店总店科技发行所经销

河北省阜城县印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 10 1/2 字数 272千字

1991年8月第一版 1991年8月第一次印刷

印数00,001~3,000册

ISBN 7-5024-0498-8

TG·74 定价8.40元

前 言

铝及铝合金以其优良的特性,被广泛地应用于国民经济各个部门,在产量和用途方面已成为仅次于钢铁的第二大金属材料。随着铝合金材料应用的发展,其表面处理技术也迅速地发展起来,成为铝合金材料工程的基本组成部分之一。铝合金表面处理技术涉及到金属学、化学、电化学以及材料生产工艺等学科。六十多年来,通过不断地研究和实践,它已发展成为专门的工业实用技术。铝合金表面处理一般包括阳极氧化处理、化学氧化处理、涂层、电镀以及上珐琅等,其中以阳极氧化处理技术发展最为迅速,用途也最为广泛。

1923年铬酸法问世,它揭开了铝合金工业阳极氧化处理技术的序幕,继之出现了硫酸法。随着铝材在建筑工业上的广泛应用,自然着色法和浅田法等电解着色法也相继发展起来,形成了近代着色工艺的基础。同时,氧化膜电泳涂漆、静电涂漆技术,也被应用于建材、车辆、船舶等工业部门。

本书较全面地论述了铝及铝合金表面的阳极氧化、化学氧化、电镀及涂层等技术。考虑到建筑工业铝材使用量大且面广,因此重点论述了阳极氧化处理技术,特别是卡尔考拉法及浅田法着色技术。

本书理论与实践并重,力图在理论上阐明技术原理,同时重视工艺的实用性。书中列入的工艺参数、数据及设备的选择等,均有一定的参考价值。

本书对产品质量、环保和经济效益等作了专门的论述,讨论了氧化处理缺陷产生的原因及其消除措施和废水、废液的回收处理工艺。对氧化膜的有关性能试验、检查方法以及标准等,单成一章,可供工厂生产实践中使用。

本书第三章是以佐藤敏彦著的《阳极氧化理论》^[8]一书为蓝

本编译的。在此书的编译过程中，参阅了高草、任继嘉、张林平、杜利华和史丽娜等同志的译稿，王祝堂同志为本书也做了许多工作。此外，还得到了其他许多同志的支持和帮助，对此一并表示感谢。书中不当之处，请读者指正，特致谢意。

编译者

1985.9.

I

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 铝及铝合金	(1)
一、铝的生产及其应用	(1)
二、铝的物理、化学性质	(1)
三、变形铝合金及其机械性能	(3)
第二节 表面处理概论	(4)
一、表面处理作用	(4)
二、表面处理的种类	(6)
第二章 预处理	(8)
第一节 机械法预处理	(8)
第二节 化学、电化学法预处理	(8)
一、脱脂处理	(8)
二、蚀洗处理	(10)
三、酸洗处理	(11)
四、消光处理	(12)
五、抛光处理	(13)
第三章 阳极氧化处理	(16)
第一节 阳极氧化膜的生成机理及其性质	(16)
一、基本机理	(16)
二、阻挡型氧化膜与多孔质氧化膜	(17)
三、氧化膜的构造模型	(19)
四、氧化膜针孔的形成	(21)
五、氧化膜的性质与电解条件的关系	(24)
六、氧化膜形成时强电场下的离子传导	(27)
七、阻挡层厚度的测定	(29)
八、在硝酸液或甲酸液中不能生成氧化膜	(32)
九、氧化膜厚度的极限性与氧化膜的溶解	(33)
十、阳极氧化的电流恢复现象	(36)

十一、电位-pH值图上的氧化膜形成区域	(39)
十二、阳极氧化膜的整流作用	(40)
十三、氧化膜在铝基体-氧化物界面上形成的原因	(41)
十四、在阳极氧化过程中氧化膜发光	(42)
十五、阳极氧化时电解液的温升现象	(43)
十六、材质对阳极氧化的适用性	(44)
十七、阳极氧化膜剥离现象	(46)
第二节 阳极氧化方法的种类	(48)
第三节 硫酸法	(52)
一、硫酸电解液的最佳浓度	(53)
二、硫酸液中的铝浓度	(55)
三、硫酸电解液的最佳温度	(57)
四、硫酸法电解的电流密度	(58)
五、脉冲电解的高速阳极氧化	(59)
六、硫酸交流氧化处理	(62)
第四节 草酸法	(64)
一、草酸阳极氧化膜的性质	(66)
二、草酸电解液的最佳浓度	(67)
三、草酸溶液交直流叠加电解	(68)
第五节 铬酸法	(70)
一、快速铬酸法	(71)
二、改良的铬酸法	(71)
三、铬酸液氧化膜的特点	(72)
第六节 混合酸阳极氧化法	(73)
一、有机酸-硫酸氧化膜特性	(74)
二、硫酸-草酸混合液	(74)
第七节 其他电解法	(76)
一、磷酸法	(76)
二、碱性电解液氧化法	(76)
三、中性溶液电解法	(81)
四、非水溶剂阳极氧化法	(82)
第八节 阳极氧化膜的缺陷及解决措施	(83)

一、材质的影响	(83)
二、吊具的影响	(86)
三、预处理过程产生的缺陷	(87)
四、阳极氧化时产生的缺陷	(88)
五、染色时产生的缺陷	(88)
六、封孔时产生的缺陷	(89)
七、缺陷制品的再加工	(89)
第九节 阳极氧化处理设备	(89)
一、阳极氧化处理车间的建立条件	(89)
二、设备选择	(90)
三、处理槽设备	(91)
四、加热、冷却设备	(95)
五、过滤循环系统	(98)
六、排气系统	(99)
七、离子交换设备	(99)
八、电源设备	(101)
九、导电材料	(103)
十、处理槽配置	(104)
第四章 阳极氧化的着色处理	(108)
第一节 自然发色法	(109)
一、合金发色法	(109)
二、电解液发色法	(110)
三、自然发色法机理	(114)
第二节 电解着色法	(118)
一、电解着色法的种类	(118)
二、电解着色法的质量控制	(121)
三、电解着色机理	(125)
第三节 染色法	(162)
一、电解条件	(163)
二、染色	(164)
三、封孔处理	(167)
四、染色法机理	(168)

第五章 封孔处理	(173)
第一节 封孔处理的概念及分类	(173)
第二节 水合封孔	(174)
一、水合反应.....	(174)
二、水合封孔的结构.....	(174)
三、水合封孔的方法.....	(175)
四、沸水封孔水质及添加剂的影响.....	(176)
五、低温封孔简介.....	(176)
第三节 有机涂层	(178)
一、静电涂漆.....	(178)
二、电泳涂漆.....	(181)
三、TFS涂漆	(185)
四、水溶性浸渍涂漆.....	(192)
第六章 化学氧化处理	(194)
第一节 化学氧化膜的性质	(194)
第二节 化学氧化机理.....	(194)
一、铝在水中的反应.....	(194)
二、氧化与还原反应.....	(195)
三、磷酸-铬酸盐溶液中的反应	(196)
第三节 化学氧化膜处理法	(196)
一、鲍尔-福格耳 (Bauer-Vogel) 法.....	(198)
二、MBV法	(199)
三、EW法	(207)
四、MBV氧化膜和EW氧化膜的比较	(210)
五、派卢明 (Pylumin) 法	(213)
六、吉罗特卡 (Jirotka) 法	(214)
七、帕克兹 (Pacz) 法	(215)
八、阿尔罗克 (Alrok) 法	(217)
九、阿洛丁 (Alodine) 法及阿洛克罗姆 (Alocrom) 法	(218)
第七章 电 镀	(222)
第一节 一般概念	(222)
第二节 基本理论	(223)

一、电极反应·····	(223)
二、电镀液成分·····	(223)
三、添加剂的作用·····	(225)
四、阳极材料·····	(225)
五、电镀层的均匀性·····	(226)
六、电镀条件和镀层特性·····	(226)
第三节 电镀工艺流程·····	(227)
一、抛光·····	(227)
二、预处理·····	(227)
三、电镀·····	(229)
四、后处理·····	(229)
第四节 电镀液种类及工艺条件 ·····	(230)
一、镀锌·····	(230)
二、镀铬·····	(230)
三、镀镍·····	(237)
四、镀铜·····	(243)
五、镀银·····	(246)
第八章 分析、性能试验和标准 ·····	(249)
第一节 电解液的分析 ·····	(249)
一、硫酸电解液分析法·····	(249)
二、草酸电解液的分析方法·····	(253)
第二节 氧化膜性质 ·····	(256)
一、耐蚀性·····	(256)
二、硬度和耐磨性·····	(256)
三、密度·····	(260)
四、光学性质·····	(260)
五、电气性质·····	(260)
六、多孔性·····	(261)
七、导热性·····	(261)
第三节 阳极氧化膜试验·····	(262)
一、氧化膜厚度的测定·····	(262)
二、耐蚀性试验·····	(267)

三、耐磨性试验·····	(275)
四、硬度试验·····	(277)
五、封孔度试验·····	(279)
六、其他试验·····	(280)
第四节 现场测定·····	(282)
一、温度测定·····	(282)
二、比重测定·····	(282)
三、pH值测定方法·····	(283)
第五节 标准·····	(284)
一、阳极氧化膜的标准·····	(284)
二、铝及铝合金阳极氧化及涂漆复合膜标准·····	(286)
第九章 废水、废液处理及药品回收·····	(291)
第一节 废水、废液的产生·····	(291)
第二节 酸、碱中和处理法·····	(292)
第三节 闭路化处理法·····	(294)
一、闭路化处理条件·····	(294)
二、腐蚀液的回收·····	(295)
三、电解液的回收·····	(298)
四、清洗废水回收处理·····	(298)
五、中和系统氢氧化铝泥浆的处理·····	(301)
第四节 电解着色液的回收·····	(304)
一、离子交换树脂回收法·····	(304)
二、用逆渗析膜回收金属·····	(306)
第五节 涂料的回收·····	(307)
一、用逆渗析法回收电泳涂料·····	(307)
二、TFS涂漆溶剂的回收·····	(307)
第六节 封孔水的闭路化·····	(308)
第七节 染色排水及其废液的处理·····	(309)
第八节 化学抛光液的回收·····	(310)
第九节 关于废水、废液处理的几个问题·····	(311)
一、用pH值测量仪测定酸、碱的浓度·····	(311)
二、中和处理废水时的泥浆量与中和剂的关系·····	(312)

三、用倾斜板加速胶态粒子沉淀.....	(312)
四、三乙醇胺的废水能引起水质污染.....	(313)
附录一 铝材表面处理车间设计数据（以日本三家公	
司为例）	(314)
附录二 常用酸碱溶液换算.....	(316)
参考文献.....	(321)

第一章 绪 论

第一节 铝及铝合金^[1]

一、铝的生产及其应用

铝在地壳内的含量仅次于氧和硅，是含量最丰富的元素之一。1825年，弗勒和奥斯特两人首次用还原法制得金属铝。随后于1886年，美国的霍尔和法国的埃罗分别同时发明了融盐电解铝的生产方法，故称埃罗-霍尔电解铝法。此法的发明，使铝工业得到了迅速的发展。1980年全世界有色金属产量为3500万吨，而铝产量为1600万吨，占42%。在各种金属产量中，铝的产量仅次于钢铁。

铝及其合金具有比强度高、导热和导电性好、反光性强、色泽美观、无磁性、耐蚀性好以及塑性和成形性好、无低温脆性等优点，是一种具有优良综合性能的有色金属材料。当前，铝已在许多部门得到了广泛的应用。

二、铝的物理、化学性质^[3]

铝的物理性质如表1-1所示。铝虽然是化学活性很大的金属，但在自然条件下表面会生成一层致密的氧化膜。由于氧化膜的导电率非常低，因此能够阻止阴极反应，使铝不发生腐蚀。一般说来，这种自然氧化膜在pH值为5~8的水溶液中是稳定的。铝的纯度愈高，其耐蚀性愈好。铝在碱性水溶液中的耐蚀性差，但在特殊情况下，如在pH值高的硅酸钠溶液中或氨水（pH13）中，却有较好的耐蚀性。铝即使在pH值小于4的浓硝酸中也不腐蚀，但在pH值为5~8并存在氯离子的条件下，其腐蚀率增大，甚至发生点腐蚀。

铝的电极电位较低，在介质中，当与比它活泼的其它金属相接触时，铝会作为阳极而被腐蚀。但这种接触腐蚀与介质的导电率、阴阳极面积比以及极化作用有关。如铝与铜、镍、铅等接触时，

若在导电率低的纯水中，几乎是安全的，但在导电率高的酸或盐的水溶液中则会急速腐蚀。

表 1-1 铝的物理性质^[2]

性 质	高 纯 铝 (99.996%)	普 通 纯 铝 (99.5%)
原子序数	13	—
原子量	26.97	—
晶格常数 (面心立方晶格, 20°C, Å)	$a=4.0413$	$a=4.04$
比重 (20°C, g/cm ³)	2.689	2.71
比重 (700°C, g/cm ³)	—	2.373
熔点 (°C)	660.2	655
沸点 (°C)	2060	—
线膨胀系数 (20~100°C, 10 ⁻⁶ /°C)	24.58	23.5
线膨胀系数 (20~300°C, 10 ⁻⁶ /°C)	25.45	25.6
凝固收缩 (体积, %)	-6.7	6.6
比热 (100°C, cal/g)	0.2226	0.2297
熔化潜热 (cal/g)	94.6	93.0
燃烧热 (cal/g)	7.389	7.400
导热系数 (298K, W/m·K)	0.56	
电导率 (对标准铜, %)	64.94	55 (退火材)
电阻率 (20°C, μΩ·cm)	2.6548	2.922
电阻温度系数 (10 ⁻⁶ /°C)	4.29	4.00
导磁系数 (Am ⁻¹)	0.677	0.650

铝在大气中虽有良好的耐蚀性,但大气温度、盐分及其他杂质种类的多少,对其影响较大。例如,腐蚀率在田园地区为0.0011毫米/年、海上为0.11毫米/年、工业地区为0.08毫米/年。在碳酸盐、铬酸盐、醋酸盐和硫化物等中性水溶液中,耐蚀性良好,但在氯化物的水溶液中则变坏。在酸性水溶液中,随氢离子浓度的增加,腐蚀加快。在硫酸、稀硝酸和磷酸中,耐蚀性较差,尤其是在盐酸中,腐蚀更快。在浓硝酸(80%以上)中,由于形成致密而牢固的氧化膜,几乎不受腐蚀。在醋酸等有机酸中,一般有良好的耐蚀性。在碱性水溶液中,由于氧化膜的破坏而受到腐蚀,但在氨水中则因氧化膜再生而不腐蚀。

三、变形铝合金及其机械性能^[3]

工业铝合金分为两大类，即变形铝合金和铸造铝合金。变形铝合金分为非热处理强化与热处理强化两类。根据其用途、性能和工艺特点，铝合金又可分为高强度、中等强度和低强度铝合金、耐热铝合金、低温铝合金、锻造铝合金、铆钉铝合金、焊接铝合金以及具有特殊物理性能的铝合金和装饰铝合金。

1. 非热处理强化铝合金

属于这一类的合金有工业纯铝、铝-锰系合金和铝-镁系合金。

工业纯铝 实际是含有铁、硅杂质的合金。按杂质含量不同又分为工业纯铝、高纯铝和超高纯铝。纯铝的机械性能在很大程度上取决于杂质铁、硅和铜的含量。随着这些杂质含量的增加，抗拉强度和屈服强度相应提高。纯铝可通过冷变形而得到强化。冷变形不仅能提高其抗拉强度、屈服强度，而且还能提高其疲劳强度。纯铝具有高的导热性和导电性，多用于热交换器、冷凝器、散热器及输电线等。由于纯铝与浓硫酸、有机酸和食品几乎不起反应，因此可用于制造各种食品容器及家用器具，纯铝箔广泛用于包装工业。

铝-锰系合金 该系合金通常含锰量为1%~1.6%，允许含有较高的铁（<0.7%），强度比纯铝高，并有良好的塑性、焊接性及耐蚀性（与纯铝相似）。锰元素虽然可使合金强度有所提高，但并不显著，不过通过冷变形可使其强度得到进一步的提高。铝-锰系合金具有良好的工艺性能，可用来生产低载荷的深冲制品、深冲罐、焊接罐、汽油箱、石油导管以及汽车散热器等。

铝-镁系合金 该系合金有许多牌号，含镁量为0.5~9%，并含有少量的锰或铬。该系合金与热处理强化合金相比，强度不算高，但有良好的塑性和耐蚀性，特别适用于海洋条件。铝-镁系合金可采用氩弧焊，焊接质量良好。该系合金在冷变形后可得到补充强化，但含镁高的铝合金在冷变形后，应进行低温稳定化处理，以保证其耐蚀性。该合金多用于造船业及建筑业。低镁高纯铝-镁合金，由于它对光反射性好，可用于制造装饰件。

2. 热处理强化的铝合金

属于这一类的合金有铝-镁-硅、铝-铜、铝-铜-镁、铝-锌-镁和铝-锌-镁-铜等系合金。

铝-镁-硅系合金 各国这类铝合金牌号很多，代表性的有6061、6063合金、它们属于中等强度合金。该系合金具有良好的耐蚀性和工艺性能，可进行阳极氧化着色、涂漆和上珐琅，因此被广泛用于建筑结构材料和装饰材料。因该系合金在热状态下的塑性很高，所以可用于挤压结构复杂的薄壁建筑型材。

铝-铜及铝-铜-镁系合金 该系合金又称硬铝，是最古老和最重要的合金系。该系合金在机器制造部门，特别是在航空工业中应用很广。硬铝型合金经490~525℃淬火（取决于合金成分）并在室温（自然）时效或高温（人工）时效后，其热处理强化效果非常显著，属于高强合金。硬铝型合金耐蚀性低，因此对该系合金的制品需要进行防蚀保护。一般情况下进行阳极氧化和表面涂漆，板材也可采用包铝防蚀。

铝-锌-镁-铜系和铝-锌-镁系合金 铝-锌-镁-铜系合金是铝合金中强度最高的合金，而且屈服强度接近于抗拉强度，但塑性较低，静疲劳极限也较低，并且有应力腐蚀倾向。这类合金宜在100℃以下的温度中使用，广泛用于飞机的承力结构件。近年来为改善该系合金的韧性及抗拉应力腐蚀性能，采用了降低铁、硅杂质含量和双级时效等措施，从而产生了一些改进的新型合金。铝-锌-镁系合金属于高强可焊合金，其主要特点是具有自淬硬性，即在空冷时即能淬火，因而焊接部件在时效后的性能与基体材料相近。由于该系合金有较高的强度、良好的焊接性能和耐蚀性能，因而被广泛应用于飞机、建筑、桥梁、车辆及火箭等制造部门。常用变形铝合金的机械性能如表1-2所示。

第二节 表面处理概论^[2,4,5,6,7]

一、表面处理作用

铝及铝合金虽具有许多优点，并已得到了广泛应用，但由于

表 1-2 常用变形铝合金的机械性能

合金牌号		合金系	品种	状态	机械性能		
中国	国际				抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	伸长率 (%)
L5	1100	纯铝	板材	退火 冷作硬化	80 150	30 100	35 6
LF21	3003	Al-Mn	板材	退火 冷作硬化	130 220	50 180	23 15
LF2	5052	Al-Mg	板材	退火 半冷作硬化	190 250	80 210	23 6
LF6	5056	Al-Mg	板材	退火	320	170	24.5
LD2	6061	Al-Mg-Si-Cu	棒材 棒材	淬火+自然时效 淬火+人工时效	220 330	120 280	22 16
LD31	6063	Al-Mg-Si	型材	淬火+人工时效	160	110	8
LY12	2024	Al-Cu-Mg	型材 型材 板材 板材	淬火+自然时效 退火 淬火+自然时效 退火	460 220 440 230	350 160 240 100	11 15 19 18
LC4	7075	Al-Zn-Mg-Cu	型材 板材	退火 淬火+人工时效	220 520	190 440	15 14